



**SKRIPSI – TK141581**

**DEASIDIFIKASI *CRUDE RICE BRAN OIL* (CRBO)  
MENJADI EDIBLE OIL MENGGUNAKAN *DEEP  
EUTECTIC SOLVENT* (DES)**

**Oleh :**

**Nizar Dwi Wibowo  
NRP. 0221144000049**

**I Made Gede Eris Dwi Wahyudi  
NRP. 0221144000057**

**Dosen Pembimbing :**

**Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D  
NIP. 1978 07 16 2008 12 2002**

**Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST  
NIP. 1949 11 17 1976 12 1001**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2018**





**FINAL PROJECT – TK141581**

**DEACIDIFICATION OF CRUDE RICE BRAN OIL  
(CRBO) TO BE EDIBLE OIL USING DEEP EUTECTIC  
SOLVENT (DES)**

**Students Name:**

**Nizar Dwi Wibowo  
NRP. 02211440000049**

**I Made Gede Eris Dwi Wahyudi  
NRP. 02211440000057**

**Advisors:**

**Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D  
NIP. 1978 07 16 2008 12 2002**

**Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST  
NIP. 1949 11 17 1976 12 1001**

**CHEMICAL ENGINEERING DEPARTMENT  
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2018**



## LEMBAR PENGESAHAN

Laporan Skripsi dengan judul:

**“DEASIDIFIKASI *CRUDE RICE BRAN OIL* (CRBO)  
MENJADI *EDIBLE OIL* MENGGUNAKAN *DEEP  
EUTECTIC SOLVENT* (DES)”**

Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar  
Sarjana Teknik pada Program Studi S-1 Departemen Teknik  
Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh  
Nopember Surabaya

Oleh :

**Nizar Dwi Wibowo**

**NRP 02211440000049**

**I Made Gede Eris Dwi Wahyudi**

**NRP 02211440000057**

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir:

1. Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D  
(Pembimbing I)
2. Prof. Dr. Ir.H.M. Rachimoellah, Dipl. EST  
(Pembimbing II)
3. Prof. Dr. Ir. Arief Widjaja, M. Eng  
(Penguji I)
4. Orchidea Rachmaniah, S.T., M.T  
(Penguji II)
5. Ir. Ignatius Gupardi, M.T  
(Penguji III)



*[Handwritten signatures of the five examiners over dotted lines]*

**DEASIDIFIKASI *CRUDE RICE BRAN OIL* (CRBO)  
MENJADI *EDIBLE OIL* MENGGUNAKAN *DEEP  
EUTECTIC SOLVENT* (DES)**

**Nama/NRP : 1. Nizar Dwi Wibowo / 02211440000049**

**2. I Made Gede Eris Dwi W. / 02211440000057**

**Departemen : Teknik Kimia FTI-ITS**

**Pembimbing : 1. Siti Zullaikah, S.T, M.T, Ph.D**

**2. Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST**

**ABSTRAK**

Kandungan *free fatty acid* (FFA) tinggi di dalam *crude rice bran oil* (CRBO) perlu dimurnikan dengan deasidifikasi. Proses deasidifikasi yang banyak digunakan adalah proses kimia dan fisika yang menyebabkan hilangnya senyawa bioaktif ( $\gamma$ -oryzanol) dan tidak ramah lingkungan. *Liquid-liquid extraction* (LLE) menggunakan *deep eutectic solvent* (DES) untuk mempertahankan senyawa ini akan diimplementasikan pada penelitian ini. Lima DES berdasarkan penelitian sebelumnya seperti *Choline Chloride* (ChCl)-*Ethylene glycol* 1:2 (DES I), ChCl-*Glycerol* 1:1 (DES II), ChCl-*Urea* 1:2 (DES III), ChCl-*Oxalic acid* 1:2 (DES IV), dan *Betaine Monohydrate-Glycerol* 1:8 (NADES) di bawah kondisi

reaksi waktu (30, 60, 120, 180, dan 240 menit); suhu (30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C) dan rasio minyak molar: DES (1:1, 1:2, 1:3, 1:4, dan 1:8) dengan kecepatan pengadukan 200 rpm digunakan. NADES di bawah kondisi reaksi 240 menit, 50°C dan minyak rasio molar DDRBO:DES 1:8 adalah metode terbaik dibandingkan dengan yang lain dengan % *recovery*  $\gamma$ -oryzanol 64,52%  $\pm$  0,53 dan % *removal* FFA 15,74%. Hasilnya juga mengungkapkan bahwa semakin lama waktu ekstraksi akan meningkatkan % *removal* FFA dengan 240 menit sebagai waktu ekstraksi terbaik, semakin tinggi suhu akan meningkatkan % *removal* FFA dengan suhu terbaik pada 50°C karena DES berada pada solubilitas tertinggi dan rasio molar DDRBO:DES yang lebih besar akan meningkatkan % *removal* FFA, dengan rasio molar terbaik dalam DDRBO:DES adalah 1:8.

*Kata kunci: deep eutectic solvent, deasidifikasi, crude rice bran oil, free fatty acid (FFA)*

**DEACIDIFICATION CRUDE RICE BRAN OIL (CRBO)  
TO BE EDIBLE OIL USING DEEP EUTECTIC  
SOLVENT (DES)**

**Name/ID : 1. Nizar Dwi Wibowo / 02211440000049**  
**2. I Made Gede Eris Dwi W. / 02211440000057**

**Department : Chemical Engineering FTI-ITS**

**Advisor : 1. Siti Zullaikah, S.T, M.T, Ph.D**  
**2. Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST**

***ABSTRACT***

*High content of free fatty acid (FFA) inside crude rice bran oil (CRBO) needs to be purified by deacidification. Deacidification process that is widely used are chemical and physical processes which causes the loss of bioactive compound ( $\gamma$ -oryzanol) and un-environmentally friendly. The Liquid-liquid extraction (LLE) using deep eutectic solvent (DES) to preserve this compound would implemented to this study. Five DESs based on previous researched such as Choline Chloride (ChCl)-Ethylene glycol 1:2 (DES I), ChCl-Glycerol 1:1 (DES II), ChCl-Urea 1:2 (DES III), ChCl-Oxalic acid 1:2 (DES IV), and Betaine Monohydrate-Glycerol 1:8 (NADES) under reaction conditions (30, 60, 120, 180,*



*and 240) minutes ; (30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C) temperature and molar ratio oil : DES (1: 1, 1: 2, 1: 3, 1: 4, and 1: 8) with a stirring speed of 200 rpm were used. NADES under reaction conditions 240 minutes, 50°C and molar ratio oil: solvent 1:8 was the best method compared to others with  $\gamma$ -oryzanol % recovery  $64.52\% \pm 0.53$  and FFA % removal 15.74%. The results also revealed that the longer time extraction would increase FFA% removal with 240 minutes as the best time extraction, the higher the temperature would increase the FFA% removal with the best temperature at 50°C because DES was at the highest solubility and the greater DES molar ratio would further increase the percent removal of FFA, with the best molar ratio in oil: DES was 1:8.*

*Keywords: deep eutectic solvent, deacidification, rice bran oil, free fatty acid (FFA)*

## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadiran Tuhan Yang Maha Esa karena berkat dan rahmat karunia-Nya sehingga skripsi ini dapat terselesaikan skripsi yang berjudul:

**“Deasidifikasi *Crude Rice Bran Oil* (CRBO) Menjadi *Edible Oil* Menggunakan *Deep Eutectic Solvent* (DES)”**

Skripsi ini merupakan salah satu syarat untuk menyelesaikan studi strata satu (S1) di Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

Penulis berharap semoga skripsi ini dapat memenuhi harapan dan bermanfaat bagi pengembangan penelitian. Dalam kesempatan ini tidak lupa Penulis ucapkan terima kasih yang sedalam-dalamnya kepada :

1. Bapak Juwari, S.T., M.T., M.Eng, selaku Ketua Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. M. Rachimoellah, Dipl. EST selaku Kepala Laboratorium Biomassa dan Konversi Energi Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya dan pembimbing 2.

3. Ibu Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D selaku dosen pembimbing 1 yang telah memberikan banyak masukan dan saran selama pengerjaan proposal skripsi ini.
4. Ibu Dr. Lailatul Qadariyah, S.T, M.T. selaku Koordinator Tugas Akhir dan Skripsi Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.
5. Bapak dan Ibu Dosen Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya yang telah memberikan ilmunya kepada penulis.
6. Seluruh Civitas Akademika Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya yang telah memberikan dukungan moril kepada penulis.
7. Orang tua serta saudara-saudara kami, atas doa, bimbingan, perhatian, serta kasih sayang yang selalu tercurah selama ini.
8. Keluarga Besar Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, khususnya teman-teman di Laboratorium Biomassa dan Konversi Energi, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya atas semua dukungan, semangat, serta kerjasamanya.

Penulis menyadari bahwa skripsi ini masih belum sempurna, oleh karena itu kritik dan saran dari berbagai pihak

sangat diharapkan demi perbaikan penelitian dan mutu penulisan selanjutnya. Terimakasih.

Surabaya, Juli 2018

Penulis

## DAFTAR ISI

### HALAMAN JUDUL

LEMBAR PENGESAHAN.....	i
ABSTRAK.....	ii
ABSTRACT .....	iv
KATA PENGANTAR .....	v
DAFTAR ISI .....	ix
DAFTAR GAMBAR .....	xii
DAFTAR TABEL .....	xv
<b>BAB I PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
I.1    Latar Belakang .....	1
I.2    Perumusan Masalah .....	7
I.3    Tujuan Penelitian .....	8
I.4    Luaran yang Diharapkan .....	8
I.5    Manfaat Penelitian .....	9
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA .....</b>	<b>11</b>
II.1    Minyak Dedak Padi.....	11
II.2 <i>Dewaxing</i> dan <i>Degumming</i> CRBO .....	15
II.3    Proses Deasidifikasi .....	16
II.4 <i>Deep Eutectic Solvent</i> .....	18
III.4.1    Titik Beku ( <i>Freezing Point</i> ).....	23
III.4.2    Densitas.....	23
III.4.3    Viskositas .....	24

III.4.4	Konduktivitas .....	25
III.4.5	Karakteristik DES .....	25
II.5	Penelitian Terdahulu .....	27
<b>BAB III METODOLOGI PENELITIAN .....</b>		<b>31</b>
III.1	Bahan Baku Penelitian .....	31
III.2	Prosedur Penelitian .....	32
III.2.1	Proses Ekstraksi Minyak Dedak Padi.....	32
III.2.2	<i>Dewaxing</i> dan <i>Degumming</i> CRBO .....	33
III.2.3	Pembuatan <i>Deep Eutectic Solvent</i> .....	33
III.2.3.A	Metode Pembuatan DES I, DES II, dan NADES .....	34
III.2.3.B	Metode Pembuatan DES III, DES IV.....	35
III.2.4	Tahap Deasidifikasi .....	36
III.3	Analisa .....	37
III.3.1	Analisa <i>Free Fatty Acid</i> (FFA) RBO .....	37
III.3.2	Analisa Karakteristik DES .....	38
III.3.3	Analisa <i>Saponification Value</i> (AOCS Methods T1 1a-64 dan Cd 3-25).....	39
III.3.4	Analisa Oryzanol RBO .....	40
III.4	Diagram Alir Penelitian .....	41
III.4.1	Diagram Alir Ekstraksi Soxhlet .....	41
III.4.2	Diagram Alir <i>Dewaxing</i> dan <i>Degumming</i> CRBO.....	42

III.4.3 Diagram Alir Pembuatan DES .....	42
III.4.4 Diagram Alir Deasidifikasi DDRBO .....	43
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>45</b>
IV.1 Pembuatan <i>Crude Rice Bran Oil</i> .....	45
IV.2 Proses <i>Dewaxing</i> dan <i>Degumming</i> CRBO.....	47
IV.3 Karakteristik DES .....	48
IV.4 Pengaruh Waktu Deasidifikasi terhadap % <i>Removal</i> FFA .....	52
IV.5 Pengaruh Temperatur Deasidifikasi terhadap % <i>Removal</i> FFA .....	54
IV.6 Pengaruh Rasio Molar Deasidifikasi terhadap % <i>Removal</i> FFA .....	57
IV.7 Pengaruh Macam-macam DES/NADES terhadap % <i>Removal</i> FFA dan % <i>Recovery</i> $\gamma$ - <i>Oryzanol</i> .....	62
<b>BAB V KESIMPULAN .....</b>	<b>65</b>
V.1 Kesimpulan .....	65
V.2 Saran .....	65
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>xii</b>
<b>APPENDIX</b>	
<b>LAMPIRAN</b>	

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar II.1</b>	Skematik diagram fasa <i>eutectic point</i> dari 2 komponen .....	19
<b>Gambar II.2</b>	HBD dan HBA yang bisa dikombinasikan agar membentuk DES .....	22
<b>Gambar II.3</b>	Interaksi antara HBA dan HBD (R-OH).....	26
<b>Gambar II.4</b>	Mekanisme pengikatan FFA oleh DES .....	27
<b>Gambar III.1</b>	Skema pembuatan DES/NADES .....	36
<b>Gambar III.2</b>	Skema proses deasidifikasi DDRBO .....	37
<b>Gambar III.3</b>	Proses pembuatan <i>rice bran oil</i> dengan metode ekstraksi soxhlet .....	41
<b>Gambar III.4</b>	Proses <i>Dewaxing/Degumming</i> CRBO .....	42
<b>Gambar III.5</b>	Pembuatan <i>Deep Eutectic Solvent</i> .....	42
<b>Gambar III.6</b>	Proses <i>Liquid-Liquid Extraction</i> (LLE).....	43
<b>Gambar IV.1</b>	Grafik % Yield ekstraksi CRBO .....	46
<b>Gambar IV.2</b>	Kondisi DES setelah didiamkan 1 minggu, (a) DES I, (b) DES II, (c) DES III, (d) DES IV, dan (e) NADES .....	49
<b>Gambar IV.3</b>	Densitas DES dan NADES diukur pada suhu 30 °C .....	50
<b>Gambar IV.4</b>	Viskositas DES dan NADES diukur pada suhu	



	30 °C .....	51
<b>Gambar IV.5</b>	Grafik pengaruh waktu terhadap % <i>Removal</i> FFA menggunakan DES I rasio molar DDRBO:DES 1:8 dengan kondisi operasi suhu 50°C .....	54
<b>Gambar IV.6</b>	Grafik pengaruh waktu terhadap % <i>Recovery</i> $\gamma$ -oryzanol dengan kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C .....	54
<b>Gambar IV.7</b>	Grafik pengaruh suhu terhadap % <i>Removal</i> FFA menggunakan DES I rasio molar DDRBO:DES 1:1 dengan waktu ekstraksi 240 menit .....	55
<b>Gambar IV.8</b>	Grafik pengaruh suhu terhadap % <i>Recovery</i> $\gamma$ -oryzanol dengan kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C .....	56
<b>Gambar IV.9</b>	Grafik pengaruh rasio molar DDRBO:DES I terhadap % <i>Removal</i> FFA dengan kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C .....	58
<b>Gambar IV.10</b>	Grafik pengaruh rasio molar DDRB):DES II terhadap % <i>Removal</i> FFA dengan kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C .....	59
<b>Gambar IV.11</b>	Grafik pengaruh rasio molar DDRB):DES III terhadap % <i>Removal</i> FFA dengan kondisi operasi	

waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C ..... 59

**Gambar IV.12** Grafik pengaruh rasio molar DDRB):DES IV  
terhadap % *Removal* FFA dengan kondisi operasi  
waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C ..... 60

**Gambar IV.13** Grafik pengaruh rasio molar DDRBO:NADES  
terhadap % *Removal* FFA dengan kondisi operasi  
waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C ..... 60

**Gambar IV.14** Grafik pengaruh rasio molar DDRBO: DES  
terhadap % *Recovery*  $\gamma$ -oryzanol dengan  
kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit,  
dan suhu 50°C..... 61

**Gambar IV.15** Grafik pengaruh macam-macam DES/NADES  
terhadap % *Removal* FFA dengan kondisi operasi  
waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C..... 64

**Gambar IV.16** Grafik pengaruh macam-macam DES/NADES  
terhadap % *Recovery*  $\gamma$ -oryzanol dengan  
kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit,  
dan suhu 50°C..... 64

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel II.1</b>	Kandungan antioksidan pada masing-masing jenis <i>Rice Bran Oil</i> .....	11
<b>Tabel II.2</b>	Komposisi Crude Rice Bran Oil .....	14
<b>Tabel III.1</b>	Komposisi Rasio Molar DES.....	34
<b>Tabel III.2</b>	Data Ukuran Sampel dan Konsentrasi Reagen yang Digunakan .....	37



# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Beras adalah bahan makanan pokok bagi masyarakat Indonesia. Dalam proses penggilingan padi menjadi beras, terdapat produk samping berupa dedak padi yang sampai saat ini dimanfaatkan sebagai campuran pakan ternak. Selain berfungsi sebagai pakan ternak, dedak padi juga bisa dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan minyak nabati karena dedak padi mengandung 15-25 % lemak yang terdiri dari 95% triasilgliserol dan 4% lemak tak tersaponifikasi (Wang dkk., 2017). Lemak tak tersaponifikasi ini terdiri dari *γ-oryzanol*, *tocopherols*, *tocotrienols*, *phytosterol*, *polyphenols* dan *squalene* (Ju dan Vali, 2005; Kasim dkk, 2007) yang mempunyai banyak manfaat. RBO mampu mengurangi resiko serangan jantung, diabetes, sebagai antioksidan, sebagai anti kanker dan mengurangi resiko penyumbatan saluran darah karena lemak. Akan tetapi, keterbatasan utama produksi komersial RBO sebagai minyak nabati adalah kandungan *free fatty acid* (FFA) yang tinggi mencapai 30-40%. (Wang dkk, 2017). Sehingga diperlukan proses pemurnian untuk menghilangkan kandungan *free fatty acids* (FFA) tersebut.

Pemurnian yang dilakukan meliputi *dewaxing* dengan pendinginan dan penyaringan untuk memisahkan kandungan lilin

dengan minyak, *degumming* untuk menghilangkan kandungan fosfor dengan penambahan air asam (asam sitrat dan asam phosphate), *bleaching* dengan karbon aktif untuk membuat warna minyak lebih cerah dan deasidifikasi untuk menghilangkan kandungan FFA (Rodrigues dkk., 2014).

Proses deasidifikasi minyak nabati yang telah banyak digunakan adalah proses secara kimia dan fisika. Pada proses secara kimia digunakan larutan alkali untuk minyak yang mengandung FFA rendah (15-20%) dengan menyisakan 0,5-2% FFA. Namun, selain menghilangkan kandungan FFA, 12-40% kandungan bioaktif dan antioksidan juga ikut hilang karena terjadinya reaksi saponifikasi (Orthoefer, 2005). Sedangkan proses secara fisika pada umumnya menggunakan injeksi *steam*. Proses deasidifikasi secara fisika mempunyai prosedur yang lebih mudah dan potensi kehilangan komponen minyak lebih rendah serta memberikan *yield* yang lebih besar dari proses secara kimia, namun proses ini membutuhkan suplai energi yang besar dan meningkatkan potensi kehilangan kandungan bioaktif dan antioksidan (Wang dkk, 2016). Sehingga perlu dicari cara lain untuk menanggulangi permasalahan ini.

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mencari cara deasidifikasi RBO namun tetap mempertahankan komponen bioaktif dan antioksidan di dalam RBO. Penggunaan metode *liquid-liquid extraction* (LLE) untuk proses deasidifikasi

merupakan salah satu alternatif yang bisa digunakan. Alasan pemilihan metode ini adalah metode ini mampu mengurangi tingkat konsumsi energi karena dijalankan pada temperature ruang dan tekanan atmosfer serta potensi kehilangan komponen bioaktif dan antioksidan dapat diminimalkan (Rodrigues dkk., 2014).

Dalam proses ekstraksi liquid-liquid ini, dibutuhkan suatu pelarut yang mampu menyerap kandungan FFA dengan maksimal namun tidak menimbulkan dampak negatif terhadap lingkungan. Beberapa peneliti telah mencoba untuk mengaplikasikan *green solvent* dalam proses deasidifikasi ini. Salah satunya adalah penggunaan *ionic liquid solvent* (ILs). ILs merupakan salah satu kelas dari *green solvent* yang mempunyai sifat seperti mudah bercampur dengan air, viskositas yang rendah, tekanan uap yang rendah, stabil pada suhu panas dan selektivitas yang lebih baik daripada pelarut konvensional (Sun dkk., 2010). Meskipun ILs mempunyai banyak keuntungan, namun beberapa mempunyai tingkat toksisitas yang tinggi, susah didaur ulang dan mahal sehingga pelarut ini menjadi tidak sepenuhnya ramah lingkungan. Oleh karena itu, untuk mengatasi keterbatasan ILs dikembangkan sebuah pelarut baru yang dinamakan *Deep Eutectic Solvent* (DES) dan *Natural Deep Eutectic Solvent* (NADES).

DES dan NADES adalah pelarut generasi baru yang terdiri dari dua komponen, yaitu garam amonium kuarterner dengan *hydrogen bond donor* (HBD) yang dicampur pada rasio yang tepat

sehingga didapatkan titik *eutectic* DES dan NADES. DES/NADES memiliki sifat tidak volatil, tidak mudah terbakar dan mudah penyimpanannya. Sehingga menjadikan pelarut DES ini memiliki kualitas yang lebih bagus dibandingkan pelarut organik tradisional (Niawanti, 2017). Selain itu, DES juga memiliki keunggulan karena ramah lingkungan, mudah di daur ulang, murah dan aman digunakan (Karimi dkk., 2015).

DES pertama kali dijelaskan oleh Abott dkk. untuk campuran *choline chloride* (ChCl) dan urea dengan rasio molar 1:2. Titik leleh ChCl dan urea adalah 302°C dan 133°C, namun ketika dicampur 1:2 ChCl: Urea titik leleh campuran turun menjadi 12°C (Abott dkk, 2002).

Dalam penelitian yang lain dilakukan untuk mengetahui pengaruh jenis DES dan rasio molarnya dalam penghilangan gliserol pada biodiesel dari kelapa sawit. Penelitian tersebut menggunakan garam *methyl triphenyl phosphonium bromide* dan *glycerol*, *ethylene glycol*, dan *ethylene glycol* sebagai HBD. Pembuatan larutan DES dengan rasio molar garam terhadap HBD *glycerol* 1:2, 1:3, 1:4 dan 1:3, 1:4, 1:5 rasio molar garam terhadap HBD *ethylene glycol* dan *ethylene glycol*. Dari hasil penelitian, didapatkan DES terbaik yaitu campuran *choline chloride* (ChCl) dengan gliserol pada rasio molar 1:1 (Shahbaz dkk., 2011)

Aini dan Heryantoro (2017) juga meneliti tentang pengaruh DES dalam memurnikan (purifikasi) biodiesel dari



pengotor yang berupa minyak yang tidak bereaksi (trigliserida, digliserida, monogliserida dan FFA) dan *unsaponifiable matter*. DES yang digunakan berasal dari campuran *choline chloride* (ChCl) dan *ethylene chloride* sebagai HBD dengan molar rasio (1:1,5; 1:2; 1:2,5; 1:3; 1:4; 1:5). Dari hasil penelitian, diperoleh hasil terbaik pada DES dengan molar rasio 1:2 dengan efisiensi pengurangan FFA sebesar 36,72%.

Kadapure (2017) meneliti tingkat pemurnian biodiesel dari kandungan FFA dan meningkatkan yield biodiesel dengan menggunakan pelarut DES. Adapun pelarut DES yang dipakai berasal dari *choline chloride* (ChCl) dan yang bertindak sebagai HBD adalah asam asetat, urea dan asam oksalat dengan masing-masing perbandingan molar ChCl/HBD adalah 1:2. Dari hasil percobaan, di dapatkan DES yang paling baik untuk meningkatkan yield biodiesel sebesar 94,6% adalah campuran *choline chloride* dengan asam oksalat.

Diantara kebanyakan DES, ChCl adalah senyawa yang paling sering digunakan sebagai garam ammonium (HBA) karena harganya yang murah, mirip dengan vitamin B, *biodegradable* dan merupakan garam yang tidak beracun sehingga membuat ChCl cocok digunakan pada berbagai aplikasi. Sedangkan urea, *ethylene glycol*, dan gliserol adalah HBD yang paling banyak digunakan karena harganya yang murah dan mudah menyatu (Tang dan Row, 2013).

Selain 4 jenis DES di atas, Zahrina dkk (2017) juga melakukan deasidifikasi *crude palm oil* (CPO) dengan menggunakan larutan NADES dari *Betaine monohydrate* sebagai HBA dengan HBD dari variasi *glycerol*, *Propylene glycol* dan *Propionic acid* serta variasi molar rasio HBA/HBD. *Betaine monohydrate* dipilih karena harganya murah, *nontoxic* dan ramah lingkungan. Dari hasil penelitian, NADES terbaik adalah NADES yang terbuat dari *Betaine monohydrate* dan *glycerol* dengan rasio molar 1:8 karena memiliki kemampuan terbaik dalam mempertahankan kandungan antioksidan dalam CPO dengan koefisien distribusi  $0.01 \text{ (g.L}^{-1}\text{)(g.L}^{-1}\text{)}^{-1}$ ), memiliki selektivitas tertinggi dalam menghilangkan FFA dengan koefisien distribusi sebesar  $0,52 \text{ (g.L}^{-1}\text{)(g.L}^{-1}\text{)}^{-1}$ ) dan efisiensi ekstraksi sebesar 34 %.

Dalam penelitian ini, akan dilakukan proses deasidifikasi CRBO yang telah dilakukan penghilangan *wax* dan *gum* sehingga menjadi *Dewaxed/Degummed Rice Bran Oil* (DDRBO) dengan menggunakan metode *liquid-liquid extraction* (LLE) menggunakan DES. DES yang digunakan terdiri dari lima macam DES yang telah digunakan pemurnian biodiesel dan CPO pada penelitian sebelumnya. Namun kami ingin mengetahui efektivitas kelima DES ini dalam mengurangi kandungan FFA dan kemampuan mempertahankan kandungan bioaktif (*g-oryzanol*) dari DDRBO. Lima macam DES tersebut adalah 1) *Choline chloride: Ethylene glycol* dengan rasio molar 1:2, 2) *Choline*

*chloride: Glycerol* dengan rasio molar 1:1, 3) *Choline chloride: Urea* dengan rasio molar 1:2, 4) *Choline chloride: Oxalic acid* dengan rasio molar 1:2, dan 5) *NADES Betaine monohydrate: Glycerol* dengan rasio molar 1:8. Lima macam DES/NADES ini digunakan untuk membandingkan manakah yang lebih efektif dalam mengurangi kandungan FFA dan mempertahankan kandungan bioaktif ( $\gamma$ -oryzanol) di dalam DDRBO.

## **1.2 Perumusan Masalah**

Penelitian mengenai pengaruh DES/NADES terhadap proses deasidifikasi CRBO akan difokuskan pada:

1. Bagaimana pengaruh waktu deasidifikasi terhadap %removal FFA dan kemampuan mempertahankan komponen bioaktif (g-oryzanol)?
2. Bagaimana pengaruh suhu deasidifikasi terhadap %removal FFA dan kemampuan mempertahankan komponen bioaktif (g-oryzanol)?
3. Bagaimana pengaruh rasio molar DDRBO dan DES/NADES terhadap %removal FFA dan kemampuan mempertahankan komponen bioaktif (g-oryzanol)?
4. Bagaimana pengaruh jenis DES/NADES terhadap proses deasidifikasi DDRBO?

### 1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini, yaitu:

1. Mempelajari pengaruh waktu deasidifikasi terhadap % removal FFA dan kemampuan mempertahankan komponen bioaktif (g-oryzanol).
2. Mempelajari pengaruh suhu deasidifikasi terhadap % removal FFA dan kemampuan mempertahankan komponen bioaktif (g-oryzanol).
3. Mempelajari pengaruh rasio molar DDRBO dan DES/NADES terhadap % removal FFA dan kemampuan mempertahankan komponen bioaktif (g-oryzanol).
4. Mempelajari pengaruh jenis DES atau NADES terhadap proses deasidifikasi DDRBO.

### 1.4 Luaran yang Diharapkan

Luaran yang diharapkan berupa hasil penelitian tentang pengaruh jenis *deep eutectic solvent* (DES) atau *natural deep eutectic solvent* (NADES) terhadap proses deasidifikasi CRBO yang diwujudkan dalam artikel ilmiah.

## 1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah:

1. Memberikan kontribusi untuk pembuatan minyak nabati dengan proses yang ramah lingkungan menggunakan pelarut *deep eutectic solvent* (DES) pada asidifikasi RBO.
2. Memberikan pengetahuan baru mengenai jenis larutan *deep eutectic solvent* (DES) yang mempunyai daya reduksi FFA paling maksimum serta ramah lingkungan.

*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### II.1 Minyak Dedak Padi

Minyak dedak atau lebih dikenal dengan *rice bran oil* (RBO) merupakan minyak hasil ekstraksi dedak padi. Minyak dedak dapat dikonsumsi dan mengandung vitamin, antioksidan serta nutrisi yang diperlukan tubuh manusia. Minyak dedak mengandung beberapa jenis lemak, yaitu 47% lemak *mono-unsaturated*, 33% *poly-unsaturated*, dan 20% *saturated*, serta asam lemak yaitu asam oleat 38,4%, asam linoleat 34,4%, asam linolenat 2,2%, asam palmitat 21,5%, dan asam stearat 2,9% (Hadipernata, 2007). Minyak dedak padi juga mengandung antioksidan alami *tocopherol*, *tocotrienol*, dan  $\gamma$ -*oryzanol* (**Tabel II.2**), yang bermanfaat melawan radikal bebas dalam tubuh terutama sel kanker, serta membantu menurunkan kadar kolesterol dalam darah.

**Tabel II.1** Kandungan antioksidan pada masing-masing jenis

*Rice Bran Oil*

Kandungan	Rice Bran Oil		
	Putih	Merah	Hitam
Vitamin E Tocopherol (ppm)	18,346	3,706	5,905

$\gamma$ -oryzanol (ppm)	13,341	24,201	15,007
$\beta$ -carotene (ppm)	1,53	2,26	3,71
Aktivitas antioksidan (%)	51,71	68,66	47,99

*Sumber: Mumpuni (2013)*

$\gamma$ -Oryzanol merupakan antioksidan yang sangat kuat dan hanya ditemukan pada minyak dedak. Senyawa ini lebih aktif daripada vitamin E dalam melawan radikal bebas, dan dipercaya sangat efektif menurunkan kolesterol dalam darah dan kolesterol liver, serta menghambat waktu menopause. Oleh karena itu, minyak dedak dapat dimanfaatkan sebagai suplemen pangan untuk meningkatkan kualitas kesehatan manusia. RBO memiliki aroma dan tampilan yang baik serta nilai titik asapnya cukup tinggi (254°C). Dengan nilai titik asap yang paling tinggi dibandingkan minyak nabati lainnya maka minyak dedak merupakan minyak goreng terbaik dibanding minyak kelapa, minyak sawit maupun minyak jagung (Hadipernata, 2007).

Dedak padi juga kaya akan protein, *starch*, serat, mineral, vitamin B, *phytin*, *phosphatides*, dan lilin. Pemanfaatan dedak padi pada saat ini terbatas hanya untuk makanan ternak dan bahan bakar boiler, hal ini dikarenakan kandungan *Free Fatty Acid* (FFA) yang cukup tinggi. Dedak padi memiliki kandungan FFA tinggi karena terdapat enzim lipase. Lipase merupakan enzim yang menghidrolisis trigliserida (TG). Reaksi hidrolisis menyebabkan



putusnya beberapa asam lemak dari minyak, sehingga menghasilkan FFA dan gliserol. FFA dalam konsentrasi tinggi dapat menyebabkan bau tengik serta dapat mengakibatkan turunnya rendemen (Orthoefer, 2005).

Pengolahan minyak dedak meliputi dua faktor penting yaitu stabilisasi dan ekstraksi. Stabilisasi bertujuan untuk menghancurkan enzim lipase yang ada dalam dedak sehingga rendemen minyak meningkat dan kadar FFA menurun. Stabilisasi dapat dilakukan secara kimiawi atau menggunakan panas. Stabilisasi dengan panas menyebabkan enzim lipase dalam dedak terdeaktivasi pada suhu 100°-120°C dalam waktu beberapa menit. Pemanasan dilakukan dengan injeksi uap panas, kontak dengan udara panas, pemanggangan atau pemasakan ekstrusif.

Selain itu, cara dan lama penyimpanan dedak padi juga akan menyebabkan tingginya kadar FFA pada dedak padi. Dedak padi mentah yang dibiarkan pada suhu kamar selama 10-12 minggu dapat dipastikan 75-80% lemaknya berupa FFA yang sangat mudah tengik (Amrullah, 2002; Zullaikah dkk, 2005). Maka agar kadar FFA pada dedak padi tidak semakin meningkat diperlukan teknologi penyimpanan yang tepat. Dedak padi disaring untuk memisahkan kotoran yang terikut di dalam dedak padi setelah itu disimpan pada suhu 5°C untuk menjaga kandungan FFA (Zullaikah dkk., 2005). Kandungan FFA dari RBO terdapat sekitar 4-70% dari kandungan minyak total. RBO sangat kaya akan

mikronutrien (*unsaponifiable matter*) yaitu sekitar 4-6% dari minyak (De Deckere dan Korver, 1996; Van Hoed dkk., 2006; Zullaikah dkk, 2005). Komposisi minyak yang terkandung dalam dedak padi dapat dilihat pada **Tabel II.2**.

**Tabel II.2** Komposisi *Crude Rice Bran Oil*

(Ju dan Vali, 2005)

Komponen	Komposisi (%)
<i>I. Saponifiable lipid</i>	90-96
<i>1. Neutral lipid</i>	80-85
<i>i) Triglyceride</i>	66-77
<i>ii) Diglyceride</i>	2.4-3.6
<i>iii) Monoglyceride</i>	4.7-6.2
<i>iv) Free fatty acid</i>	2-4
<i>v) Wax</i>	3-4
<i>2. Polar lipid</i>	
<i>vi) Glycolipid</i>	5.4-6.7
<i>vii) Phospholipid</i>	3.6-4.8
<i>II. Unsaponifiable lipid</i>	4.2
<i>i) 4-Desmethyl sterol<sup>b</sup></i>	1.8
<i>ii) 4-Monomethyl sterol</i>	0.4
<i>iii) 4,4'-Dimethylsterol</i>	1.2
<i>iv) Hydrocarbon</i>	0.8
<i>v) Tocopherol</i>	0.04

## II.2 Dewaxing dan Degumming CRBO

Sebelum CRBO dideasidifikasi harus melewati proses pre-treatment. Langkah pre-treatment ini dikenal sebagai *dewaxing* dan *degumming* berupa proses penghilangan *impurities*. Proses penghilangan *wax* disebut *dewaxing*. CRBO memiliki kandungan lilin (*wax*) yang umumnya bervariasi dari 3 hingga 6%. Jumlah *wax* ini telah membatasi penggunaan RBO untuk konsumsi sebagai *edible oil*. Menyangkut penggunaan eksklusif CRBO tanpa *dewaxing* meningkatkan kandungan komponen yang tidak dapat diserap. *Dewaxing* penting karena *wax* juga memiliki penggunaan yang besar pada industri setelah diproses *deoiled* dan *decolourised*. *Dewaxing* juga diharapkan dapat membantu mengurangi *refining loss* meningkatkan kecerahan minyak dan laju filtrasi dan juga laju hidrogenasi yang lebih baik dari RBO. Proses *dewaxing* pada dasarnya mencakup kristalisasi *wax* pada suhu rendah baik dalam fase miscella atau dalam fase minyak. Proses fase minyak dapat termasuk pengendapan sederhana dan sentrifugasi dan penyaringan atau bahkan dekantasi. Fase winterisation minyak yang sama dapat dilakukan juga dengan adanya senyawa aktif permukaan seperti yang digunakan dalam proses lipofrac, fraksinasi minyak sawit.

Sedangkan proses penghilangan *gum* disebut *degumming*. *Gum* adalah kelas zat yang terdapat di sebagian besar minyak nabati. *Gum* umumnya fosfatida, protein, karbohidrat, zat lender dan resin. Komponen *gum* bervariasi dalam konten dan komposisi dan memberi warna, kekeruhan dan bau. The phosphatide juga memberikan masalah yang cukup besar dalam proses stripping dari proses deasidifikasi secara fisik menggunakan steam. *Gum* menciptakan foaming menghasilkan lebih banyak warna. Namun demikian, diketahui bahwa fosfatida/gum memiliki kegunaan utama dalam industri makanan, kosmetik dan farmasi lainnya (Bhattacharyya, 1985).

*Dewaxing* dan *degumming* adalah suatu proses perlakuan awal terhadap *crude rice bran oil* (CRBO). Zat pengotor yang dapat dihilangkan atau dikurangi jumlahnya antara lain *phosphatides*, *metal ion*, *waxes*, *gum*, produk oksidasi, dan partikel pengotor lainnya. Proses ini dilakukan dengan melarutkan CRBO sebesar 30 gram dengan acetone 300 ml kemudian dilakukan pengadukan selama 1 jam pada suhu 60 °C. setelah itu mengendapkan *wax* dan *gum* pada *freezer* pada suhu 5°C selama 24 jam dan menyaringnya (Zullaikah dkk., 2008).

### **II.3 Proses Deasidifikasi**

Proses deasidifikasi adalah proses secara kimia yang digunakan untuk menekan laju hidrolisis asam (Hubbe dkk, 2017).

Terdapat beberapa metode dalam proses deasidifikasi, namun dalam proses pemurnian minyak metode yang sering digunakan adalah deasidifikasi kimia dan deasidifikasi fisika yang bertujuan untuk mengurangi kadar *free fatty acid* (FFA) (Rodrigues dkk, 2017).

Deasidifikasi secara kimia menggunakan larutan alkali dalam prosesnya. Namun, proses ini biasanya digunakan untuk *crude oil* yang memiliki kandungan FFA rendah (Wang dkk, 2017). Proses ini menggunakan bahan berupa larutan NaOH 15-20 % dan dilakukan proses secara batch atau kontinu dengan eksese FFA sebesar 0,5-2% (Rodrigues dkk, 2014). Terdapat beberapa kelemahan dalam proses ini, antara lain: tidak dapat mencegah hilangnya kandungan bioaktif dan antioksidan karena terjadi reaksi saponifikasi (Rodrigues dkk, 2014).

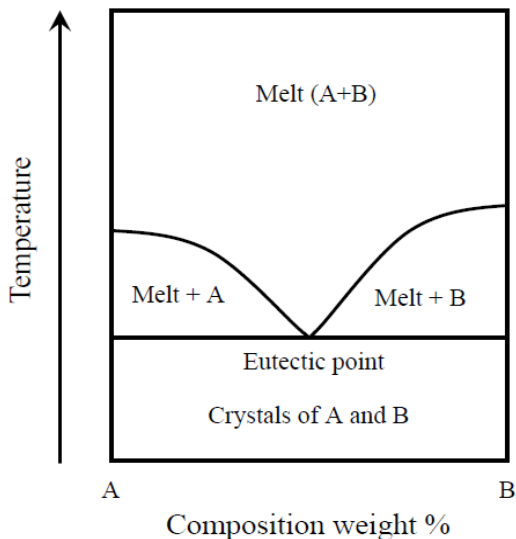
Deasidifikasi secara fisika dilakukan dengan menggunakan steam untuk menguapkan FFA yang terdapat dalam minyak. Proses ini dilakukan pada temperatur tinggi dan tekanan rendah. Sehingga memerlukan konsumsi energi yang tinggi dan biaya yang juga tinggi. Deasidifikasi secara fisika ini lebih efisien dalam menghilangkan FFA dibanding deasidifikasi secara kimia. Namun, dengan suhu yang tinggi, akan berpotensi pada hilangnya komponen bioaktif seperti total kandungan *oryzanol* dan vitamin E (*tocopherol*, *tocol* dan *tocotrienol*).

*Liquid-liquid extraction* (LLE) adalah proses ekstraksi yang menggunakan dua larutan kimia yang berfasa cair untuk memisahkan komponen berdasarkan sifat fisik dan kimia (Geankoplis, 2003). Metode ini lebih dipilih dalam proses deasidifikasi *crude rice bran oil* (CRBO) karena dioperasikan pada temperature ruang dan tekanan atmosfer sehingga mampu mengurangi konsumsi energi dan potensi kehilangan komponen bioaktif dapat diminimalkan (Rodrigues dkk, 2014). Pelarut yang digunakan dalam ekstraksi ini adalah pelarut ramah lingkungan dan mempunyai selektivitas yang tinggi seperti *deep eutectic solvent* (DES) atau *natural deep eutectic solvent* (NADES) (Zahrina, 2018).

#### **II.4 *Deep Eutectic Solvent***

*Deep eutectic solvent* terbentuk antara *quaternary ammonium salt* yang merupakan *hydrogen bond acceptor* dengan *hydrogen bond donor*. Ikatan hidrogen antara ion pada senyawa *quaternary ammonium salt* dengan donor hidrogen membentuk ion yang besar dan tidak simetris yang mengakibatkan penurunan titik leleh dari campuran dibandingkan titik leleh masing-masing komponen. Delokalisasi muatan yang terjadi melalui ikatan hidrogen merupakan faktor utama penurunan titik leleh campuran. *Liquid* ini disebut DES untuk membedakannya dengan *ionic liquid*, DES dapat diartikan suatu *liquid* yang berada pada kondisi

mendekati komposisi eutektik dari suatu campuran, komposisi eutektik adalah kondisi saat rasio molar dari komponen memberikan titik leleh terendah (Fischer, 2015).



**Gambar II.1** Skematik diagram fasa *eutectic point* dari 2 komponen (Sumber: Fischer, 2015)

$\Delta T_f$  menunjukkan perbedaan *freezing point* suatu komposisi eutektik dari campuran *binary* komponen A dan B dibandingkan dengan  $T_f$  campuran ideal.  $\Delta T_f$  berhubungan dengan besarnya interaksi antara A dan B (Smith dkk, 2014). Garam amonium kuartener seperti *choline chloride* dapat dijadikan pelarut dengan digabungkan dengan suatu *complexing agent*. Terdapat tiga tipe *complexing agent* yaitu *metal salt*, *hydrated salt mixtures* dan

*hydrogen bond donor*. Tipe pertama yaitu *metal salt* mudah dibuat dan tidak bereaksi dengan air serta memiliki viskositas yang besar, biasanya digunakan untuk proses *coating* karena bersifat resisten terhadap korosi. Tipe kedua yaitu *hydrated salt mixtures* lebih rendah viskositasnya dibandingkan tipe pertama, tipe ini biasanya digunakan untuk proses *plating*. Sedangkan tipe ketiga yaitu *hydrogen bond donor*, dimana pelarut yang dihasilkan disebut *Deep Eutectic Solvent* (DES) dapat digunakan sebagai *solvent* untuk berbagai proses. Keuntungannya adalah harga yang murah, tidak beracun dan tidak mudah terbakar. DES dapat melarutkan berbagai macam *solute* seperti garam, senyawa organik polar, metal oksida, asam amino, enzim dan surfaktan (Abbott dkk., 2004).

Untuk mengatasi harga yang tinggi dan toksisitas dari *Ionic Liquid Solvent* (ILs), maka dibuat suatu pelarut generasi baru bernama *Deep Eutectic Solvent* (DES). Pembentukan DES dapat diperoleh hanya dengan pencampuran dua komponen yang bersifat aman (murah, terbarukan dan *biodegradable*), yang mampu membentuk campuran eutektik. Apabila dibandingkan dengan pelarut organik tradisional, DES merupakan pelarut organik yang lebih *non-volatile* (tidak mudah menguap) sehingga DES tidak mudah terbakar dan lebih mudah dalam penyimpanan. Salah satu komponen yang paling luas digunakan untuk pembentukan DES adalah *choline chloride* (ChCl). ChCl sangat murah dan lebih

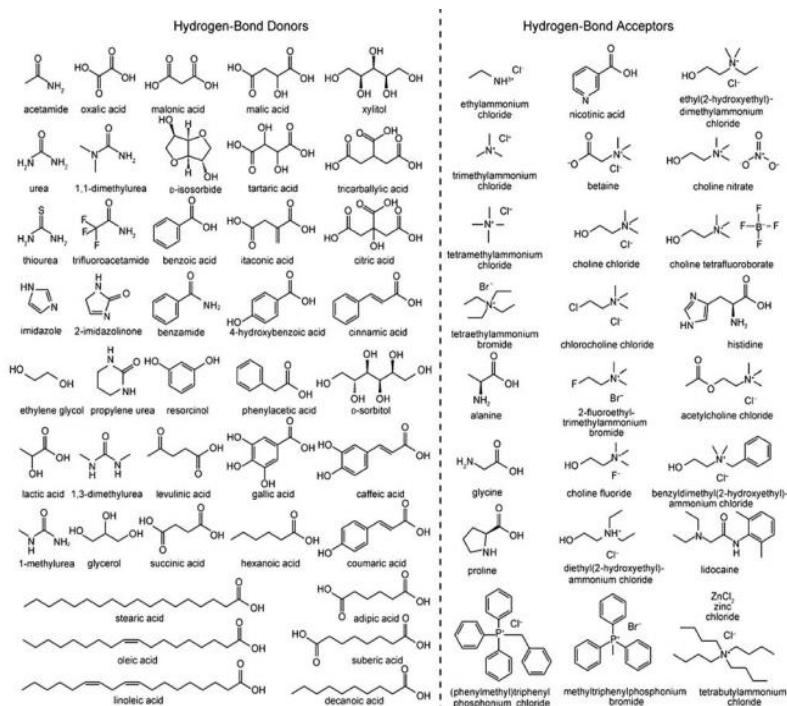


ekonomis apabila harus diproduksi dalam skala besar, *biodegradable* dan tidak beracun. Suatu garam amonium kuaterner yang dapat diekstrak dari biomassa atau disintesis dari cadangan fosil. Saat dikombinasikan dengan komponen aman sebagai donor ikatan hidrogen seperti urea, asam karboksilat terbarukan (misalnya oksalat, sitrat, suksinat atau amino asam) atau poliol terbarukan (misalnya gliserol, karbohidrat), ChCl mampu dengan cepat membentuk DES. Meskipun sebagian besar DES terbuat dari ChCl sebagai spesies ionik, DES tidak dapat dianggap sebagai ILs karena DES tidak seluruhnya terdiri dari spesies ion, melainkan juga dapat diperoleh dari spesies non-ionik. DES merupakan kandidat yang potensial untuk menggantikan *ionic liquid* karena memiliki property *physicochemical* yang hampir sama dengan ILs terutama tekanan uap yang bisa diabaikan yang menunjukkan bahwa DES termasuk *non-volatile*. Selain itu, dibandingkan dengan ILs tradisional, DES memiliki banyak keuntungan, seperti:

1. Harga murah.
2. Inert secara kimia dengan air (memudahkan saat *storage*).
3. Mudah saat preparasi karena DES diperoleh hanya dengan mencampur dua komponen, sehingga tidak memerlukan masalah pemurnian dan pembuangan limbah yang umumnya ditemui dengan ILS.
4. Kebanyakan dari DES adalah *biodegradable*, *biocompatible* dan tidak beracun. Untuk alasan ini, DES berasal dari ChCl juga

akrab disebut biokompatibel atau *bio renewable* cairan ionik dalam beberapa studi (Zhang dkk, 2012).

*Physicochemical properties* DES biasanya dipengaruhi oleh jenis *Hydrogen Bond Donor* dan komposisi penyusunnya. Sehingga *physicochemical properties* seperti titik beku, konduktivitas, densitas dan viskositas bisa diatur sesuai struktur DES. Berikut merupakan beberapa contoh *hydrogen bond acceptor* dan *hydrogen bond donor* yang sering digunakan.



**Gambar II.2** HBD dan HBA yang bisa dikombinasikan agar membentuk DES (Zhang dkk, 2014)

#### II.4.1 Titik Beku (*Freezing Point*)

DES memiliki titik beku yang lebih rendah daripada komponen murninya, dan properti ini dikaitkan dengan penurunan tekanan *coloumb* DES dengan volume yang besar dan beban distribusi asimetris dari ion molekuler. Pada umumnya DES berada pada keadaan *liquid* dan bisa dibuat pada temperatur ruangan. Beberapa peneliti menjelaskan bahwa HBD sebagai *complexing agent* berinteraksi dengan grup anionik, sehingga menaikkan ukuran molekuler DES dan menurunkan interaksi dengan grup kation dan menurunkan melting point. (Abbott dkk, 2011; Shahbaz dkk, 2012). Shahbaz dkk (2011) menemukan bahwa rasio molar HBD pada DES mempengaruhi *melting point* DES. Titik beku DES tergantung pada jenis HBD yang digunakan, komposisi dan garam organik. Dengan demikian kekuatan interaksi antara HBD dan anion memiliki peran yang penting. Begitu pula dengan sifat dan komposisi HBD memiliki efek yang sangat besar pada titik beku campuran DES yang dihasilkan. Menurut Abbott dkk (2004) penurunan titik beku tergantung pada *lattice energy* DES, interaksi anion dan HBD, dan adanya perubahan entropi karena pembentukan liquid.

#### II.4.2 Densitas

Secara umum, densitas DES menunjukkan nilai yang lebih besar daripada air. Densitas DES hampir sama seperti

densitas ILs yang bervariasi antara 1,1 g/ml hingga 2,4 g/ml (Fischer dan Kunz, 2015). Seperti halnya ILs, DES tersusun dari rongga-rongga yang mempengaruhi densitas. Pada umumnya, densitas menurun seiring dengan naiknya temperatur (Shahbaz dkk, 2011). Densitas DES juga tergantung pada kandungan air, dimana densitas menurun dengan naiknya persentase air (Yadav dan Siddhart, 2014). Densitas DES lebih tinggi daripada densitas HBD murni (Abbott, 2007).

Selain itu, rasio molar garam organik dan HBD juga memberikan efek terhadap densitas DES (Shahbaz dkk, 2012). Sebagai contoh terlihat pada tabel bahwa penambahan gliserol menyebabkan adanya kenaikan densitas.

### **II.4.3 Viskositas**

Pada umumnya campuran DES menunjukkan nilai viskositas yang relatif tinggi pada temperatur ruangan ( $>100$  cP) dibandingkan dengan *molecular solvent*. Sama halnya seperti densitas, viskositas berhubungan dengan volume bebas dan kemungkinan adanya rongga yang memiliki dimensi yang cocok untuk dimasuki molekul solvent atau ion (Abbott dkk, 2004; Abbott dkk, 2006). Karena itu viskositas juga tergantung pada ukuran ion. Persamaan (1) menjelaskan pengaruh temperatur terhadap viskositas :

$$\ln \eta = \ln \eta_0 + \frac{E\eta}{RT} \quad (1)$$

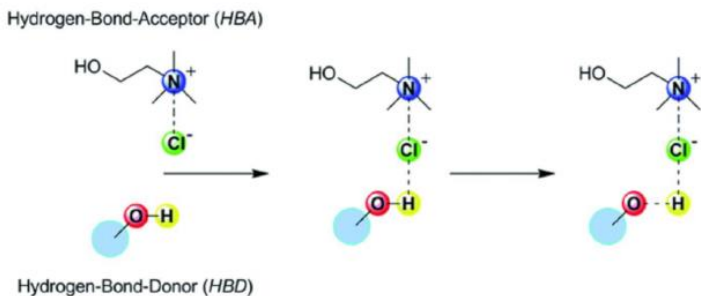
Dimana  $\eta$  merupakan viskositas senyawa kimia,  $\eta_0$  adalah konstanta,  $E\eta$  adalah energi aktivasi,  $R$  adalah konstanta gas dan  $T$  adalah temperatur dalam kelvin.

#### **II.4.4 Konduktivitas**

Terdapat hubungan yang kuat antara konduktivitas dan viskositas. DES memiliki konduktivitas yang rendah (lebih rendah dari  $2 \text{ mS cm}^{-1}$  pada temperatur ruangan) disebabkan karena viskositasnya yang tinggi. Karena komposisi memiliki pengaruh terhadap viskositas, maka begitu pula halnya dengan konduktivitas (Fischer, 2015).

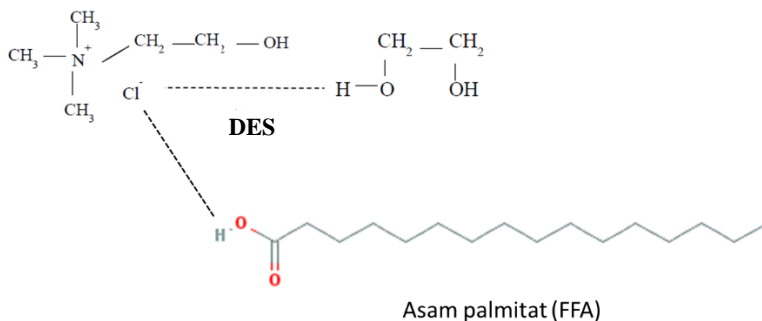
#### **II.4.5 Karakteristik DES dan Mekanisme Pengikatan FFA**

*Deep Eutectic Solvent* dibuat dengan mencampurkan suatu garam ammonium kuartener HBD dan HBA sebagai donor ikatan hidrogen. Berikut merupakan ilustrasi interaksi antara *Hydrogen Bond Acceptor* dan *Hydrogen bond Donor* (R-OH).



**Gambar II.3** Interaksi antara HBA dan HBD (R-OH)

Ikatan hidrogen terjadi ketika ada interaksi tarik menarik antara atom yang bersifat elektronegatif dengan atom hidrogen yang terikat pada atom lain yang juga bersifat elektronegatif. Beberapa atom yang memiliki keelektronegatifan tinggi yaitu N, F, Cl dan O. Sehingga pada DES ini membentuk ikatan hidrogen karena adanya interaksi antara  $H^+$  pada HBD dengan atom elektronegatif dari HBA, dimana adalah unsur pada golongan VIIA yang memiliki keelektronegatifan besar. Ekstraksi FFA dari DDRBO terjadi karena DES mengikat FFA. Terjadi *hydrogen bonding* antara DES dengan FFA sesuai dengan **Gambar II.4**.



**Gambar II.4** Mekanisme pengikatan FFA oleh DES

## II.5 Penelitian Terdahulu

1. (Zahrina dkk., 2018) menggunakan NADES berupa Betaine monohydrate sebagai HBA karena memiliki ikatan *hydrogen* yang kuat dikombinasikan dengan *glycerol* (kemurnian 99,5%), *propilene glycol* (kemurnian 99%) dan asam propionate (kemurnian 99%) sebagai HBD karena memiliki selektivitas yang tinggi. NADES ini diduga dapat melarutkan asam palmitat yang bertindak sebagai FFA karena sifat polaritasnya yang rendah namun tidak mampu menyerap ( $\alpha$ -tocopherol and  $\beta$ -carotene) karena sifatnya non-polar dan memiliki rantai yang panjang. Karena Betaine monohidrat memiliki sifat higroskopik, sehingga perlu dikeringkan terlebih dahulu dalam vacuum dryer pada suhu 80°C selama 6 jam. Selanjutnya dilakukan pencampuran dengan HBD (gliserol dan propilen glikol) dengan molar rasio 1:2, 1:3, 1:4,

1:6, and 1:8. Saat proses pencampuran, dilakukan pemanasan pada suhu sekitar 50 °C sambil diaduk dengan kecepatan 150 rpm selama 90 menit. NADES dari betaine monohydrate-based memiliki kemampuan untuk mengekstrak asam palmitat dengan efisiensi penggalan hingga 49,4%. NADES yang terdiri dari betaine monohydrate dan gliserol di dalamnya rasio molar 1: 8 (DES 5) memiliki selektivitas tertinggi dengan koefisien distribusi palmitic asam 0,52 (g.L-1)(g.L-1). dan koefisien distribusi terendah dari antioksidan.

2. (Leticia dkk, 2013) Menggunakan nanofiltration membrane untuk mendeasidifikasi kandungan FFA dan menghilangkan hexane pada larutan campuran *soybean oil-hexane*. Membran yang digunakan adalah membran poly vinylidene fluoride (PVDF) dengan membran poly dimethylsiloxane (PDMS) atau *cellulose acetate* sebagai casting layer dan *composite membrane* (Solsep 030306). Kelemahan dari metode ini adalah stabilitas dari nanofilter terhadap pelarut organik seperti hexane, dipakai untuk non-aqueous media (*ethanol, acetone, hexane*).
3. (Aini dan Heryantoro, 2017) meneliti tentang pengaruh DES dalam memurnikan biodiesel dari kandungan *free fatty acid* (FFA). DES yang digunakan berasal dari campuran *choline chloride* (ChCl) dan Etilen glikol sebagai HBD dengan molar rasio (1:1,5; 1:2; 1:2,5; 1:3; 1:4; 1:5). Dari hasil eksperimen,



diperoleh hasil terbaik pada DES dengan molar rasio 1:2 dengan efisiensi pengurangan FFA sebesar 36,72% dan *removal efficiency* oryzanol sebesar  $29,51\% \pm 0,46$ .

4. (Kadapure dkk., 2017) meneliti tingkat pemurnian biodiesel dari kandungan *free fatty acid* (FFA) dan meningkatkan yield biodiesel dengan menggunakan pelarut DES. Adapun pelarut DES yang dipakai berasal dari *choline chloride* (ChCl) sebagai garam dan yang bertindak sebagai HBD adalah asam asetat, urea dan asam oksalat dengan masing-masing perbandingan molar ChCl/HBD adalah 1:2. Dari hasil percobaan, di dapatkan DES yang paling baik untuk meningkatkan yield sebesar (94.6%) biodiesel dan mengurangi kandungan *free fatty acid* (FFA) adalah campuran *choline chloride* (ChCl) dengan asam oksalat.

*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*

## **BAB III**

### **METODE PENELITIAN**

#### **III.1 Bahan Baku Penelitian**

Pada penelitian ini, digunakan bahan baku dedak padi jenis IR 64 (Banyuwangi, Indonesia). Untuk menghindari terjadinya reaksi hidrolisis pada dedak padi, maka dilakukan penyimpanan pada temperature 5-8 °C. Hal ini dijelaskan oleh Amrullah (2002) dan Zullaikah, dkk (2005) bahwa dedak padi mentah yang dibiarkan pada suhu kamar selama 10-12 minggu dapat dipastikan 75-80% lemaknya berupa *free fatty acid* (FFA).

Untuk menjaga agar FFA dalam CRBO maupun DDRBO tidak meningkat, maka dilakukan purging gas N<sub>2</sub> yang diperoleh dari PT. Tri Gas Energi (Surabaya, Indonesia), *analytical grade* NaOH didapatkan dari *MERCK* (Kenilwoth, NJ, USA), *analytical grade* etanol (kemurnian  $\geq 99,9\%$ ) didapatkan dari SMART-LAB (Tangerang, Indonesia), *analytical grade Phenolphthalein* (PP) *indicator* yang didapatkan dari Cahaya Kimia (Surabaya, Indonesia), N-Hexane teknis didapatkan dari PT. Brataco Chemika (Surabaya, Indonesia). Bahan DES terdiri dari *Choline Chloride* (kemurnian  $\geq 99\%$ ) didapat dari Hi Media Laboratories (Mumbai, India), *Betaine monohydrate* (kemurnian  $\geq 99\%$ ) didapat dari Sigma Aldrich (USA), *Glycerol* (kemurnian  $\geq 98\%$ ) didapat dari SAP Chemical (Mumbai, India), *Oxalic acid*, *Ethylene glycol*

(kemurnian  $\geq 99,5\%$ ) dan Urea didapat dari Merck KGaA (Darmstadt, Germany).

## **III.2 Prosedur Penelitian**

### **III.2.1 Proses Ekstraksi Minyak Dedak Padi**

Proses ekstraksi minyak dedak padi dilakukan dengan menggunakan metode ekstraksi sokletasi. Mula-mula, dedak padi (50 gram) dimasukkan ke dalam kertas saring yang kemudian dimasukan ke dalam kolom ekstraktor sokletasi. Pelarut 350 mL dimasukkan ke dalam *round bottom flask* ukuran 500 mL. *Round bottom flask* dipanaskan dengan menggunakan *electric heater*. Proses ekstraksi dilakukan selama 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9,10 jam. Setelah proses ekstraksi selesai, fase pelarut pada minyak dedak padi dipisahkan menggunakan *rotary vacuum evaporator* dengan tekanan operasi -0,53 bar dan temperatur *water bath* 40°C. Minyak dedak padi yang terpisah dari fase pelarut kemudian dilakukan analisa %FFA dan diukur *yield* minyak dedak padi dengan rumus dibawah ini.

*Yield Minyak Dedak Padi*(%)

$$= \frac{\text{massa minyak dedak padi}(g)}{\text{massa dedak padi}(g)} \times 100\%$$

### **III.2.2 Dewaxing dan Degumming CRBO**

Menurut Zullaikah dkk (2009), proses *Dewaxing* dan *Degumming* CRBO dilakukan melalui beberapa tahap. Mula-mula *crude rice bran oil* (CRBO) sebanyak 50 gr dicampur dengan 300 ml Aseton ke dalam 500 ml *stopper glass vessel*, dan memanaskan larutan pada suhu 60 °C selama 1 jam sambil mengaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer*. Setelah 1 jam pengadukan, larutan tersebut didiamkan kembali hingga suhunya menyamai suhu ruangan, lalu menyimpan larutan tersebut di dalam *freezer* pada suhu 5-8 °C selama 24 jam untuk mengkristalkan lapisan *wax* dan *gum* sehingga terbentuk 2 lapisan (*layer*) larutan. Setelah terbentuk 2 lapisan filtrat dan solid, melakukan filtrasi dengan menggunakan *vacuum jet ejector* dan memisahkan *solvent* (pelarut) dengan filtrat menggunakan *rotary vacuum evaporator* yang diatur pada tekanan vakum, -0,53 bar, dan temperatur *water bath* 40°C selama 60 menit sehingga dihasilkan residu berupa *Dewaxed/Degummed* RBO (DDRBO) sebagai hasil proses *Dewaxing* dan *Degumming* CRBO dan distilat berupa Aseton (pelarut), lalu menyimpan DDRBO.

### **III.2.3 Pembuatan *Deep Eutectic Solvent***

Semua *Deep Eutectic Solvents* (DES) yang digunakan dalam penelitian ini dipersiapkan berdasarkan metode yang dilakukan Dai dkk. (2013). Pada tahap ini dibuat lima variabel jenis DES dengan rasio molar antara *Hydrogen Bond Acceptor* (HBA)

dan *Hydrogen Bond Donor* (HBD) disesuaikan dengan kondisi eutektiknya. Berikut merupakan komposisi rasio molar DES.

**Tabel III.1** Komposisi Rasio Molar DES

HBA	HBD	Rasio molar		<i>Abbreviation</i>
		H B A	H B D	
<i>Choline chloride</i>	<i>Ethylene glycol</i>	1	2	DES I
<i>Choline chloride</i>	<i>Glycerol</i>	1	1	DES II
<i>Choline chloride</i>	<i>Urea</i>	1	2	DES III
<i>Choline chloride</i>	<i>Oxalic acid</i>	1	2	DES IV
<i>Betaine monohydrate</i>	<i>Glycerol</i>	1	8	NADES

**III.2.3.A. Metode Pembuatan DES I, DES II, dan NADES**

Pada rasio molar yang tertera pada **Tabel III.1**, dilakukan pencampuran menggunakan *magnetic stirrer* 300 rpm sambil dipanaskan pada temperatur 60°C dalam *water bath* hingga diperoleh campuran berbentuk liquida yang bening. Larutan DES akan tercampur dan menjadi homogen pada lama pengadukan  $\pm 60$  menit. Larutan DES yang telah menjadi homogen dan tidak berwarna disimpan pada temperatur ruangan selama 1 minggu, larutan DES yang tidak membentuk padatan kembali dapat dikatakan sebagai DES, apabila terdapat larutan DES yang membentuk padatan kembali maka tidak dapat digunakan sebagai pelarut.

### **III.2.3.B. Metode pembuatan DES III dan DES IV**

Berdasarkan rasio molar pada tabel III.1, komponen HBD dan HBA dicampurkan dan dilakukan pengadukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* 300 rpm sambil dipanaskan pada temperatur 60°C dalam *water bath*. Dikarenakan kedua komponen berfase padat, maka perlu penambahan air sebanyak 5 molar untuk DES III dan 30 molar untuk DES IV. Penambahan air ini dilakukan secara berulang-ulang (per molar) hingga larutan tidak jenuh atau larutan bening tanpa ada padatan terbentuk. Kemudian larutan DES yang telah menjadi homogen dan tidak berwarna disimpan pada temperatur ruangan selama 1 minggu, larutan DES yang tidak membentuk padatan kembali dapat dikatakan sebagai DES, apabila

terdapat larutan DES yang membentuk padatan kembali maka tidak dapat digunakan sebagai pelarut.



**Gambar III.1** Skema pembuatan DES/NADES

### III.2.4 Tahap Deasidifikasi

*Dewaxed-Degummed Rice Bran Oil* (DDRBO) akan dideasidifikasi dengan metode *liquid-liquid extraction* (LLE) menggunakan pelarut DES. DES yang digunakan adalah DES dengan rasio molar yang telah disesuaikan dengan kondisi eutektiknya seperti pada **Table III.1** diatas. Rasio molar antara minyak dan larutan DES adalah 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 dan 1:8. Waktu ekstraksi selama 30, 60, 120, 180, dan 240 menit dan suhu ekstraksi



sebesar 30, 40, 50, 60 dan 70°C dengan kecepatan pengadukan 200 rpm. Setelah proses LLE dengan pelarut DES selesai, kemudian sample ditransfer menuju *centrifuge* PLC Series dengan kecepatan putaran 1500 rpm dan dengan lama 10 menit. DDRBO yang telah dipisahkan dari DES dianalisa menggunakan spektrofotometer UV-Vis untuk mengetahui kandungan *oryzanol* secara kuantitatif dan metode titrasi untuk mengetahui kandungan *free fatty acid* (FFA).



**Gambar III.2** Skema proses deasidifikasi DDRBO

### III.3 Analisa

#### III.3.1 Analisa *Free Fatty Acid* (FFA) Minyak Dedak Padi

Tahap Analisa kandungan FFA menggunakan metode titrasi berdasarkan jurnal I.H Rukunudin JAOCS, vol 75, no 5 (1998) "A Modified Method for Determining Free Fatty Acids from Small Soybean Oil Sample Size".

**Tabel III.2** Data Ukuran Sampel dan Konsentrasi Reagen yang Digunakan

FFA Range %	Berat minyak (g)	Volume etil alkohol (mL)	Normalitas NaOH (N)
0,01 – 0,2	5,64	5	0,013
0,2 – 1	2,82	5	0,013
1 – 30	0,7	7,5	0,031
30 – 50	0,7	10	0,13
50 – 100	0,35	10	0,125

Menggunakan NaOH sebagai alkali, indicator PP dan *ethyl alcohol* sebagai bahan titrasi. Menggunakan DDRBO hasil deasidifikasi sebagai sampel. Sampel ditimbang sebanyak 0.7 g dan dilarutkan kedalam *ethyl alcohol (ethanol)* sebanyak 10 ml. Campuran sampel dan alkohol dipanaskan sampai temperatur 50°C dengan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer*, lalu ditetaskan 3 tetes indicator PP. Larutan dititrasi menggunakan NaOH 0.13 N. Kebutuhan NaOH dicatat sampai larutan sampel berubah menjadi warna pink, dan kadar %FFA dihitung dengan rumus:

$$\%FFA = \frac{Volume\ Alkali\ (mL) \times Normalitas\ Alkali \times 28,7}{Berat\ Sample\ (g)}$$

### III.3.2 Analisa Karakteristik DES

Analisa karakteristik DES pada penelitian ini bertujuan untuk mengetahui sifat umum DES dan mengetahui perbedaan sifat fisik tiap DES dari rasio molar penyusunnya yang berbeda. Untuk mengetahui sifat umum DES, dilakukan uji ketahanan DES dan kelarutan DES. Pada uji ketahanan DES, DES yang telah dibuat disimpan pada temperatur ambient selama 1 minggu, apabila DES tidak ada perubahan warna dan bentuk maka larutan tersebut dapat dijadikan pelarut, dan apabila DES membentuk padatan atau memiliki perubahan warna, maka larutan tersebut tidak bisa dijadikan pelarut.

Pada analisa sifat fisik tiap DES, menggunakan analisa densitas tiap DES, DES dimasukkan kedalam pikno meter 10 mL dan ukur massa pikno meter yang berisi DES, dan masukkan kedalam rumus:

$$Densitas\ DES = \frac{massa\ pikno\ isi - massa\ pikno\ kosong}{volume\ pikno}$$

### III.3.3 Analisa *Saponification Value* (AOCS Methods T1 1a-64 dan Cd 3-25)

Berdasarkan Joint FAO/WHO (2006), *Saponification value* adalah jumlah dari mg KOH yang dibutuhkan untuk menetraliasasi asam bebas dan mensaponifikasi ester dalam 1 g sampel. Analisa ini menggunakan sampel DDRBO sebanyak 5 gram, kemudian dilarutkan dengan 50 ml *ethanolic potassium hydroxide* 0,5 N. Sampel di refluks selama 1 jam, kemudian ditambahkan 1 ml indikator PP. Titrasi pertama dilakukan pada larutan blanko yaitu 50 mL *alcoholic potassium hydroxide* 0,5 N yang ditambahkan dengan 1 mL indikator PP dengan larutan HCl 0,5 N sebagai titran hingga warna pink hilang dari larutan blanko. Titrasi kedua dilakukan pada larutan sampel. Nilai saponification value dapat dihitung dengan persamaan berikut:

$$56,1 (B-S) \times N/W$$

Dimana:

B = volume titran untuk titrasi larutan blanko (ml)

S = volume titran untuk titrasi larutan sampel (ml)

N = normalitas *alcoholic potassium hydroxide* (N)

W = massa sampel (g)

### III.3.4 Analisa Oryzanol RBO

Kandungan oryzanol dapat dianalisa secara kuantitatif menggunakan *UV-Visible Spectrophotometer* tipe Genesys 10uv

*scanning*. Dibuat larutan standar  $\gamma$ -oryzanol dengan konsentrasi 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 dan 100 ppm. Larutan standar  $\gamma$ -oryzanol dianalisa menggunakan *UV-Visible Spectrophotometer* untuk mengetahui panjang gelombang yang dihasilkan. Absorbansi dilakukan pada panjang gelombang 311 nm. Dari data konsentrasi dan absorbansi larutan standart diplotkan pada kurva kalibrasi sebagai acuan penentuan konsentrasi oryzanol pada sampel. Sampel yang dilarutkan dengan N-Hexan dimasukkan dalam kuvet 1-cm sel quartz dan dioperasikan dalam bandwidth = 1 nm serta data pitch = 1 nm. Absorbansi yang dihasilkan oleh sampel kemudian diaplikasikan kedalam grafik larutan standard agar dapat diukur konsentrasi Oryzanol dan *removal efficiency* dari Oryzanol menggunakan rumus dibawah ini:

*Konsentrasi Oryzanol (%)*

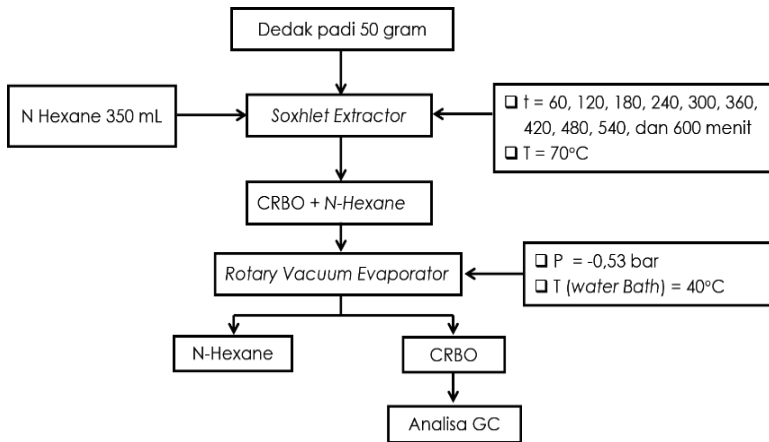
$$= \frac{\text{massa Oryzanol pada sample (g)}}{\text{massa total sample (g)}} \times 100 \%$$

*Recovery Oryzanol(%)*

$$= \frac{\text{massa Oryzanol di RBO}}{\text{massa Oryzanol di DDRBO}} \times 100 \%$$

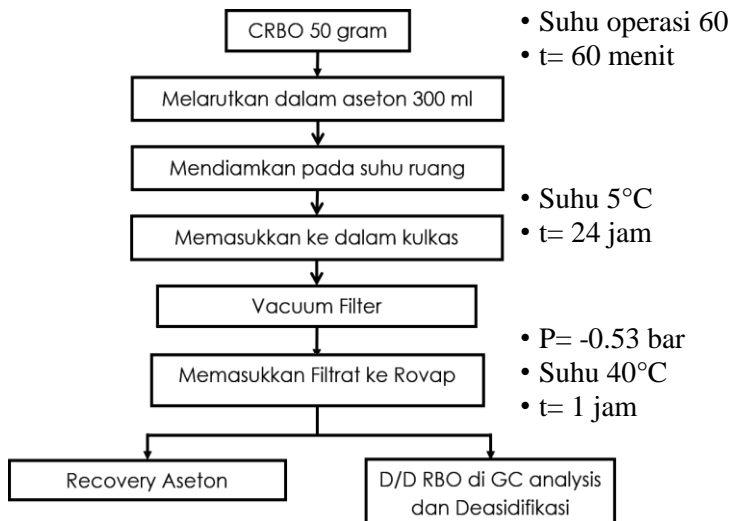
### **III.4 Diagram Alir Penelitian**

#### **III.4.1 Diagram Alir Ekstraksi Soxhlet**



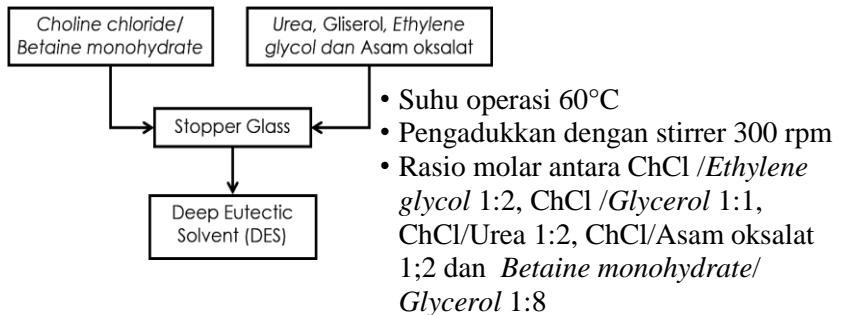
**Gambar III.3** Proses pembuatan *rice bran oil* dengan metode ekstraksi soxhlet

#### III.4.2 Diagram Alir *Dewaxing/Degumming* CRBO



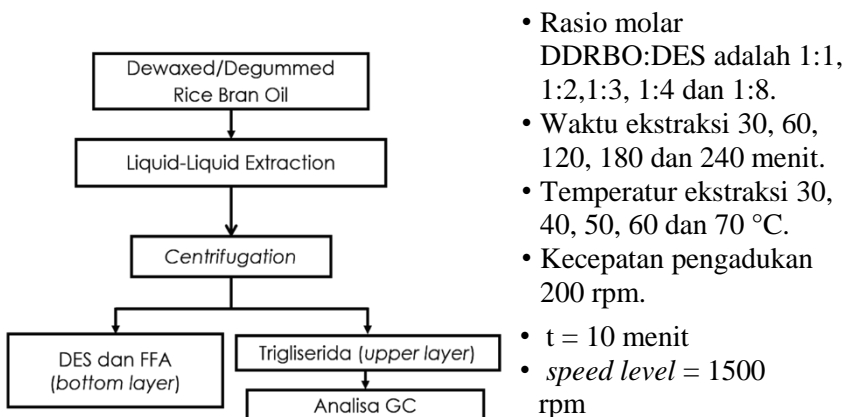
**Gambar III.4** Proses *Dewaxing/Degumming* CRBO

### III.4.3 Diagram Alir Pembuatan DES



**Gambar III.5** Pembuatan *Deep Eutectic Solvent*

### III.4.4 Diagram Alir Deasidifikasi DDRBO



**Gambar III.6** Proses *Liquid-Liquid Extraction* (LLE)

*“Halaman ini sengaja dikosongkan”*



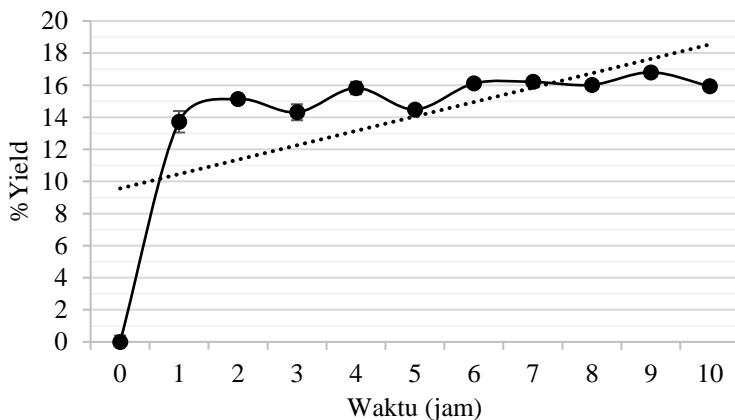
## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

#### **IV.1 Pembuatan *Crude Rice Bran Oil***

*Crude Rice Bran Oil* (CRBO) pada penelitian ini didapatkan dengan proses ekstraksi sokhletasi. Adapun faktor yang mempengaruhi proses ekstraksi adalah temperatur, waktu, ukuran dan kondisi partikel serta jenis pelarut. Semakin tinggi temperatur, laju pelarutan zat terlarut oleh pelarut dan laju difusi pelarut ke dalam serta ke luar padatan semakin tinggi. Semakin lama waktu ekstraksi semakin lama juga waktu kontak antara pelarut N-hexane dengan dedak padi sehingga semakin banyak zat terlarut yang terkandung dalam pelarut (Nasir dkk, 2009). Semakin kecil ukuran

partikel berarti permukaan luas kontak antara partikel (Mc. Cabe, 1985) dan pelarut semakin besar, sehingga waktu ekstraksi semakin cepat (Nasir dkk, 2009). CRBO pada penelitian ini diekstrak secara soxhletasi dari dedak padi IR 64 menggunakan pelarut N-hexane memperoleh yield sebesar  $15,45\% \pm 0,013$ . Yield CRBO yang diperoleh memiliki kemiripan dengan penelitian Chekly dan Upy (2011) menggunakan pelarut N-hexane yakni 14,94-15,50% dengan karakteristik minyak berwarna kuning kecokelatan.



**Gambar IV.1** Grafik %Yield ekstraksi CRBO

*Crude* RBO sulit untuk dimurnikan karena kandungan FFA yang tinggi, terdapat *unsaponifiable matter* dan berwarna gelap (Bhattacharyya, 1998 dalam Ju dkk, 2015). Sampel dedak

padi yang disimpan pada suhu kamar, nilai FFA meningkat dari 5,5-70 % sedangkan nilai TG menurun dari 85-65 % setelah tiga bulan waktu penyimpanan, hal ini dikarenakan enzim lipase dalam dedak padi dapat menghidrolisis TG menjadi FFA (Ju dkk, 2015). Minyak dedak padi yang digunakan pada penelitian ini mengandung kadar FFA yang tinggi yaitu sebesar  $63,49\% \pm 0,651$ . Orchidea dkk (2004) meneliti bahwa dedak padi yang diekstraksi menggunakan pelarut N-Hexane didapatkan kandungan FFA sebesar 69,54%.

Berat molekul dari RBO pada penelitian ini ditentukan dengan menggunakan data *saponification value* (SV). SV menunjukkan jumlah material di dalam minyak yang dapat tersaponifikasi saat bereaksi dengan alkali (*saponifiable matter*). SV mengindikasikan jumlah berat molekul dari lemak yang tersusun dari asam lemak yang kompleks (Dand, 2011). SV untuk CRBO didapatkan sebesar 202.18 mg KOH/g  $\pm 3,08$ . Berdasarkan data SV chart (<https://www.fromnaturewithlove.com/resources/sapon.asp>) untuk RBO, nilai SV berkisar antara 200-205 mg KOH/g. Berat molekul dari RBO diestimasi dari SV didapatkan sebesar 832,43 g/mol.

## IV.2 Proses *Dewaxing* dan *Degumming* CRBO

Proses *dewaxing* dan *degumming* ini dilakukan untuk menghilangkan wax dan gum yang terikut pada saat proses

ekstraksi. Crude Rice Bran Oil mengandung 3-6% wax dan gum. Wax dan gum adalah kandungan yang harus dihilangkan untuk menjadikan CRBO menjadi *edible oil*. Wax dan gum dari hasil proses berwarna coklat kehitaman. Wax dan gum memiliki sifat tidak larut pada beberapa pelarut seperti *acetone*. Oleh karena itu, pengambilan atau pemisahan wax dan gum menggunakan pelarut *acetone* untuk mengendapkannya. Setelah dilakukannya proses *dewaxing* dan *degumming* ini diperoleh yield wax dan gum sebesar  $6.406\% \pm 0.393$ . (Bhattacharyya, 1985) menyatakan bahwa kandungan wax dalam CRBO sebesar 3-6 %. Setelah proses *dewaxing* and *degumming*, %FFA dari DDRBO dianalisa kembali dengan metode titrasi. DDRBO mengandung %FFA sebesar  $72,1879\% \pm 0,13$ . Meningkatnya kandungan FFA pada CRBO ini disebabkan oleh enzim lipase yang menghidrolisis TG menjadi FFA. Hal ini dijelaskan oleh Amrullah (2002) dan Zullaikah, dkk (2005) bahwa dedak padi mentah yang dibiarkan pada suhu kamar selama 10-12 minggu dapat dipastikan 75-80% lemaknya berupa FFA. Kandungan FFA tersebut kemudian menjadi nilai persentase awal DDRBO sebelum dideasidifikasi. Selain itu, dalam DDRBO ini juga mengandung  $1.963\% \pm 0.0014$   $\gamma$ -oryzanol.

#### **IV.3 Karakteristik DES**

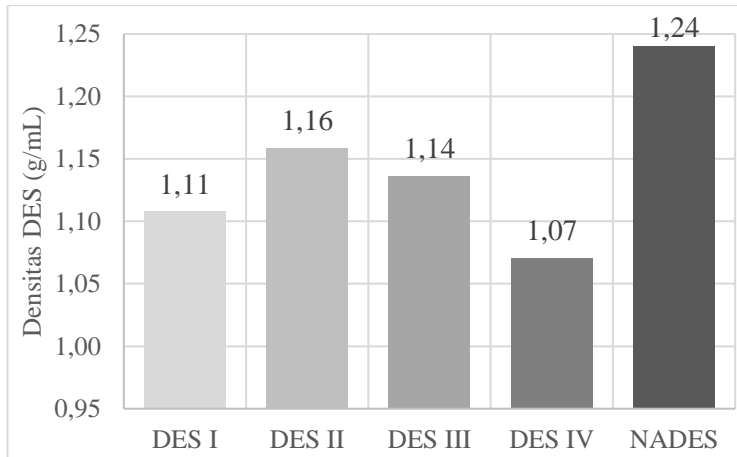
Untuk menguji efek fitur pelarut atau efisiensi dalam ekstraksi, seperti densitas, viskositas, dan polaritas pada

kemampuan stabilisasi mereka, lima jenis DES untuk penelitian ini dipilih, yaitu *Choline chloride: Ethylene glycol* 1:2 (DES I), *Choline chloride: Glycerol* 1:1 (DES II), *Choline chloride: Urea* 1:2 (DES III), *Choline chloride: Oxalic acid* 1:2 (DES IV), *Betaine monohydrate: Glycerol* 1:8 (NADES). Setelah proses pembuatan, DES dan NADES disimpan pada suhu ruangan selama 1 minggu, dan dilakukan pengamatan terhadap sifat fisik serta densitas DES dan NADES.



rasio molar *choline chloride* dan *ethylene glycol* (e) tidak membentuk padatan setelah didiamkan 7 hari. Sehingga DES I dapat dijadikan pelarut. Demikian pula terhadap DES II, DES III, DES IV, dan NADES tidak menjadi padatan kembali.

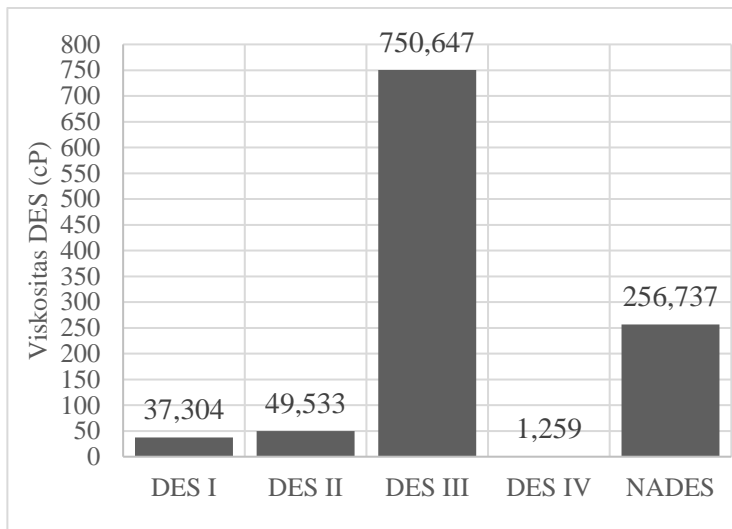
Setelah dilakukan pengamatan selama 1 minggu dan mempelajari sifat umum dari DES maka selanjutnya dilakukan analisa densitas dari tiap jenis DES, hasil analisa densitas DES dapat dilihat pada **Gambar IV.3** dibawah ini:



**Gambar IV.3** Densitas DES dan NADES

Densitas adalah suatu sifat fisik yang paling penting untuk pelarut, pada **Gambar IV.3** menunjukkan grafik densitas DES dan NADES, semua variabel memiliki nilai densitas di atas densitas air. Densitas tergantung pada organisasi molekul DES. Sebagian besar, densitas menurun dengan meningkatnya suhu. Penurunan densitas dapat disebabkan oleh pergerakan yang lebih cepat dan penciptaan ruang dari molekul suhu tinggi. Selanjutnya, kerapatan tergantung pada kadar air karena berkurang dengan meningkatnya persentase air. Selain itu, rasio garam organik dan HBD juga berpengaruh pada densitas. Pada karakteristik DES, didapat kesimpulan bahwa DES I, DES II, DES III, DES IV, dan NADES dapat digunakan dalam proses deasidifikasi. Hal ini dikuatkan dengan densitas dari DES yang digunakan dalam

penelitian ini masuk dalam *range* densitas yang dikatakan oleh Fischer dan Kunz (2015) yang menjelaskan bahwa densitas DES berada antara 1,1 g/ml sampai 2,4 g/ml.



**Gambar IV.4** Viskositas DES dan NADES

Viskositas suatu zat atau campuran sangat penting untuk aplikasi praktis. Kebanyakan DES dan LMM menunjukkan viskositas yang relatif tinggi pada suhu kamar dibandingkan dengan pelarut molekuler. Serupa dengan perilaku densitas, viskositas terkait dengan kebebasan ruang dan molekul pelarut atau ion untuk berpindah. Karenanya, viskositas juga tergantung pada ukuran ion-ion itu. Viskositas dari DES/NADES mengikuti perilaku seperti teori Arrhenius dimana viskositas akan semakin menurun dengan meningkatnya suhu. Terlihat dari **Gambar IV.4**,

bahwa viskositas tertinggi dimiliki oleh DES III dengan 750, 647 cP dan viskositas terendah dimiliki oleh DES IV dengan 1,259 cP.

#### **IV.4 Pengaruh Waktu Deasidifikasi terhadap % Removal FFA**

Proses deasidifikasi atau pengurangan kadar *Free Fatty Acid* (FFA) pada penelitian ini menggunakan metode *liquid-liquid extraction* (LLE) dengan DES sebagai pelarutnya. Alasan dipilihnya metode ini adalah tingkat konsumsi energi yang rendah karena dijalankan pada temperature ruang dan tekanan atmosfer serta potensi kehilangan komponen bioaktif dan antioksidan ( $\gamma$ -oryzanol) dapat dinimalkan (Rodrigues, et al, 2014).

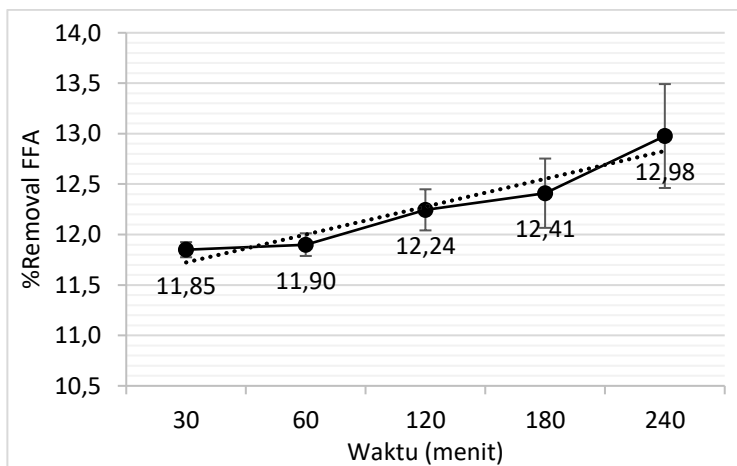
Salah satu faktor yang mempengaruhi ekstraksi adalah waktu. Pada penelitian ini didapatkan hasil bahwa semakin lama waktu ekstraksi akan meningkatkan % *removal* FFA. **Gambar IV.5** menunjukkan bahwa semakin lama waktu ekstraksi pada DDRBO dengan DES I, akan semakin menambah % *removal* FFA. Sedangkan pada **Gambar IV.6** didapatkan hasil bahwa semakin lama waktu ekstraksi pada DDRBO dengan DES I, akan semakin mengurangi persen recovery dari  $\gamma$ -oryzanol.

Hal ini dikarenakan semakin lama waktu ekstraksi semakin memperbesar intensitas reaksi antara DES dengan kandungan FFA yang terdapat pada DDRBO. Persen removal FFA tertinggi pada molar rasio DDRBO/DES I 1:1 untuk waktu ekstraksi 30 menit, 60 menit, 120 menit, 180 menit dan 240 menit

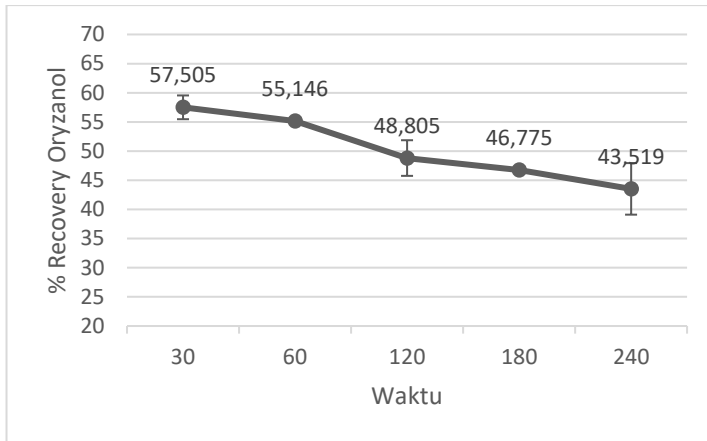


didapat pada waktu ekstraksi 240 menit, dengan hasil persen removal berturut-turut sebesar 11,85%, 11,9%, 12,24%, 12,41% dan 12,98% dan persen recovery dari  $\gamma$ -oryzanol berturut-turut sebesar 57.505%, 55.146%, 48.805%, 46.775%, 43.519%.

Niawati (2017) menyimpulkan dalam penelitiannya bahwa semakin lama waktu ekstraksi akan semakin meningkatkan % *removal* FFA yang didapat. Tingginya % *removal* FFA ini menandakan zat pengotor yang terekstrak oleh DES semakin besar. Dalam penelitian Wang dkk (2016) juga mengatakan bahwa konversi FFA akan semakin meningkat dengan semakin lamanya waktu ekstraksi.



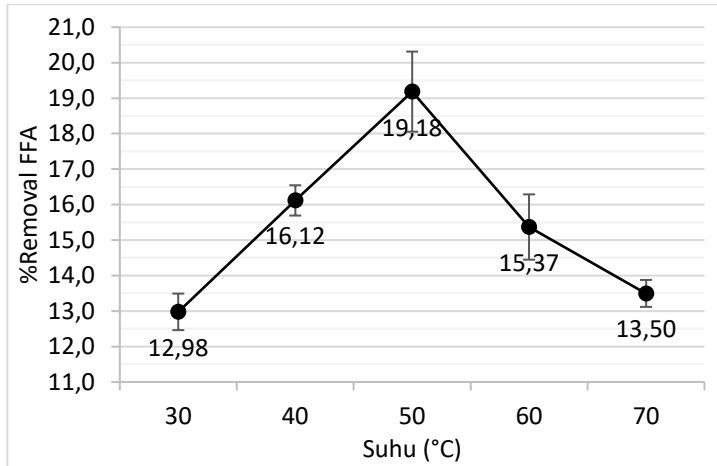
**Gambar IV.5** Grafik pengaruh waktu terhadap % *Removal* FFA menggunakan DES I rasio molar DDRBO: DES 1:8 dengan kondisi operasi suhu 50°C



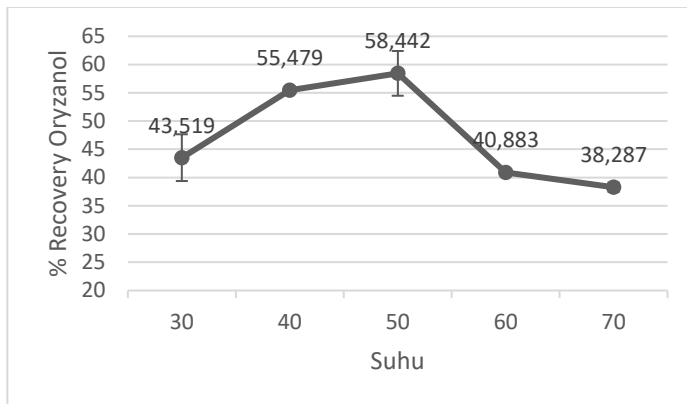
**Gambar IV.6** Grafik pengaruh waktu terhadap % Recovery  $\gamma$ -oryzanol dengan kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C

#### IV.5 Pengaruh Temperatur Deasidifikasi terhadap % *Removal* FFA

Proses deasidifikasi DDRBO menggunakan DES ini diharapkan dapat berjalan dengan baik pada suhu yang rendah agar kebutuhan energi yang dapat meningkatkan biaya produksi *edible oil* dari RBO dapat diminimalkan. Selain itu terdapat juga *bioactive compound* seperti  $\gamma$ -oryzanol yang baik untuk kesehatan.  $\gamma$ -oryzanol ini mudah terdegradasi pada suhu yang tinggi. Pengaruh suhu terhadap kadar %removal FFA pada DES I dengan molar rasio DDRBO: DES 1:1, sebagai berikut:



**Gambar IV.7** Grafik pengaruh suhu terhadap % *Removal* FFA menggunakan DES I rasio molar DDRBO: DES 1:1 dengan waktu ekstraksi 240 menit



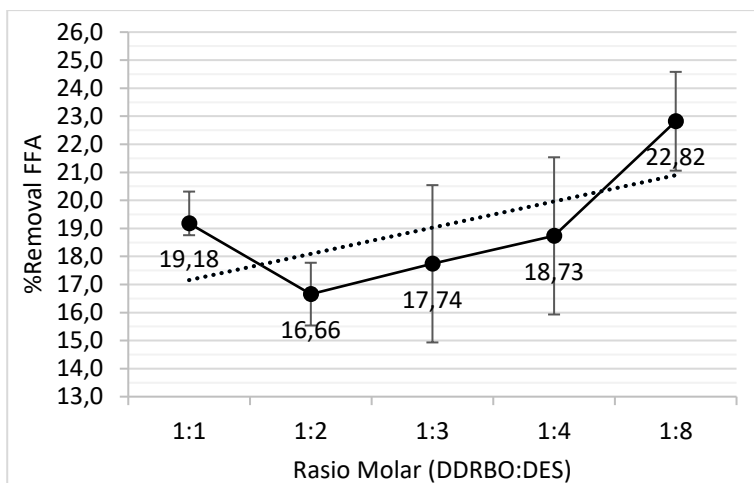
**Gambar IV.8** Grafik pengaruh suhu terhadap % Recovery  $\gamma$ -oryzanol dengan kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C

Temperatur dapat mempengaruhi viskositas dari DES, dimana semakin tinggi temperatur maka viskositas menurun dikarenakan meningkatnya mobilitas ion. Viskositas mempengaruhi laju transfer massa dari komponen yang terlarut pada DES (Bahadori dkk, 2015). Komponen target dapat diadsorb oleh DES melalui *physical* adsorpsi dan interaksi kimia, seperti gaya van der Waals', *hydrogen bonding*, momen dipol dan interaksi elektrostatik. Peningkatan temperatur dapat menurunkan *desorption* dan *dissolution* dari komponen target pada *solvent*. Temperatur yang tinggi juga dapat meningkatkan kelarutan komponen target di dalam DES (Tian dkk, 2013). Sehingga pada suhu tertinggi yaitu 70°C ini memberikan hasil % recovery  $\gamma$ -oryzanol terkecil dengan 38,287 % karena  $\gamma$ -oryzanol semakin larut dalam DES. Sedangkan % Removal FFA tertinggi pada suhu 50°C dengan waktu ekstraksi 240 menit untuk molar rasio DDRBO: DES I 1:1, adalah 19,18%. Pada suhu ini memberikan hasil % Recovery  $\gamma$ -oryzanol terbaik dengan 58,442 %. Hal ini didukung oleh pendapat Abbot dkk. (2002) bahwa pada suhu 50 °C DES yang berbasis *Choline chloride/Urea* mencapai solubilitas tertinggi.

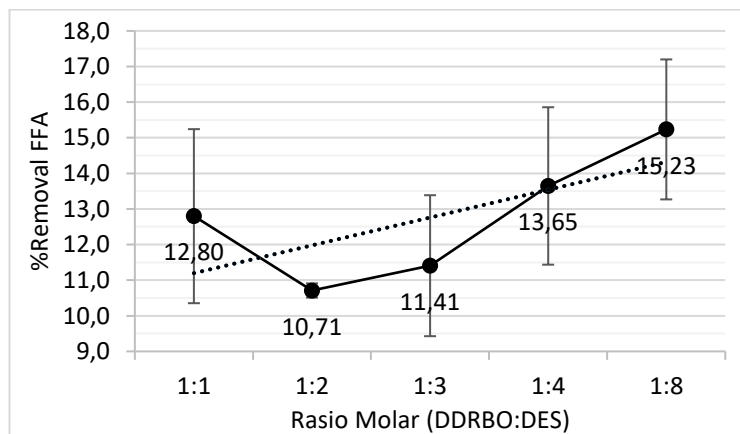
#### **IV.6 Pengaruh Rasio Molar Deasidifikasi terhadap % *Removal* FFA**

Rasio molar pemberian DES pada DDRBO juga akan mempengaruhi hasil dari *liquid-liquid extraction* (LLE). Dari hasil yang didapatkan pada proses deasidifikasi ini, semakin besar rasio DES yang diberikan pada ekstraksi DDRBO, akan semakin meningkatkan persentase *removal* FFA. Hal ini terjadi karena ion negative dari HBD masing-masing DES akan semakin banyak berikatan hidrogen dengan FFA bila rasio DES yang diberikan juga semakin besar (Niawati, 2017). Pada **Gambar IV.9** dapat diketahui bahwa % *removal* FFA terbesar didapat pada rasio molar DDRBO/DES I 1:8. Secara berturut-turut dipatkan hasil persen *removal* FFA dari rasio molar 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 dan 1:8 sebesar 19,18%, 16,66%, 17,74%, 18,74% dan 22,82%.

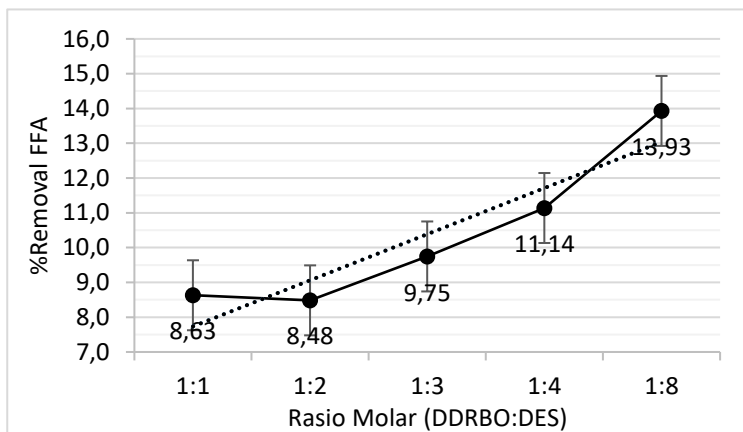
Pada **Gambar IV.10** juga didapatkan hasil % *removal* FFA terbesar pada rasio molar 1:8, yaitu sebesar 15,23%. Sedangkan untuk hasil pada rasio molar 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 dan 1:8 berturut-turut sebesar 12,80%, 10,71%, 11,41%, 13,65% dan 15,23%.



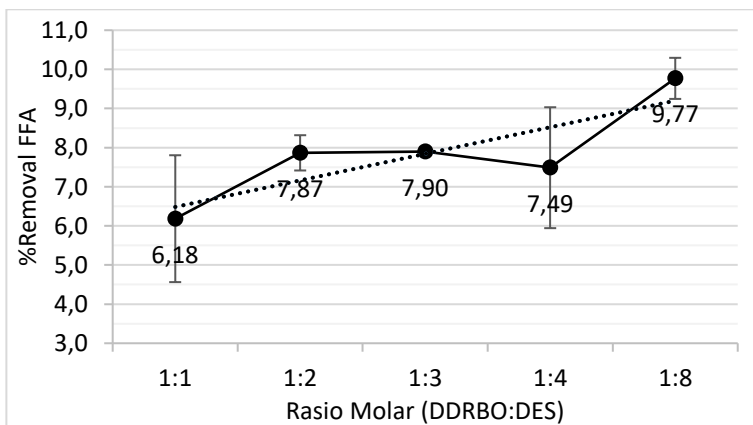
**Gambar IV.9** Grafik pengaruh rasio molar DDRBO: DES I terhadap % *Removal* FFA dengan kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C



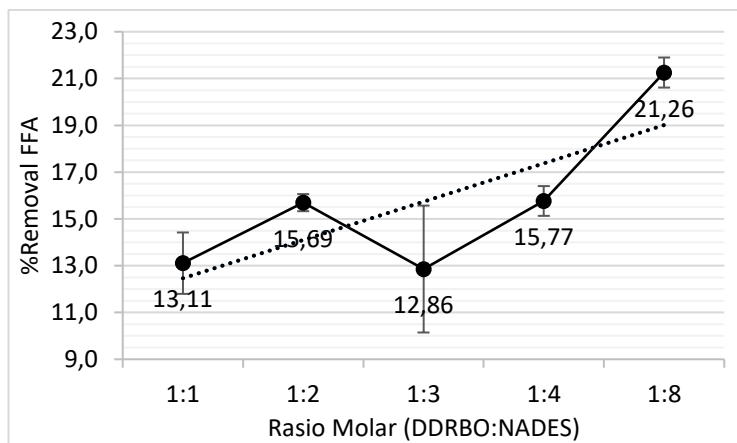
**Gambar IV.10** Grafik pengaruh rasio molar DDRBO: DES II terhadap % *Removal* FFA dengan kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C



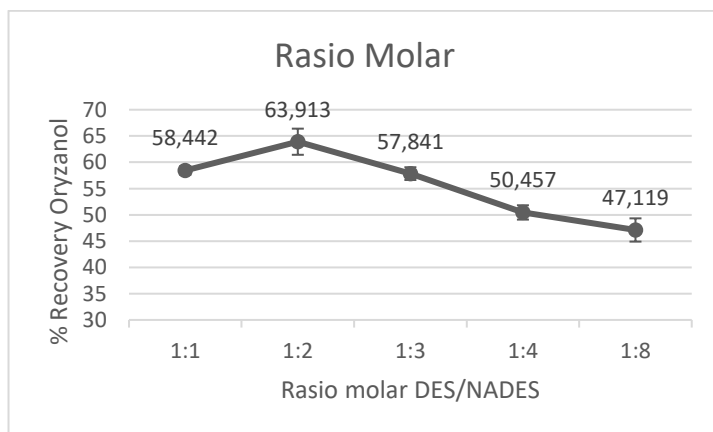
**Gambar IV.11** Grafik pengaruh rasio molar DDRBO: DES III terhadap % *Removal* FFA dengan kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C



**Gambar IV.12** Grafik pengaruh rasio molar DDRBO: DES IV terhadap % *Removal* FFA dengan kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C



**Gambar IV.13** Grafik pengaruh rasio molar DDRBO:NADES terhadap % *Removal* FFA dengan kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C





**Gambar IV.14** Grafik pengaruh rasio molar DDRBO: DES terhadap % Recovery  $\gamma$ -oryzanol dengan kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C

Hasil yang sama juga diperlihatkan oleh hasil ekstraksi DES I, DES II, DES III, DES IV dan NADES bahwa hasil persen *removal* FFA terbesar pada rasio 1:8. Masing-masing menghasilkan persen *removal* FFA pada rasio molar 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 dan 1:8 berturut-turut sebesar 8,63%, 8,48%, 9,75%, 11,14% dan 13,93% untuk DES III, untuk DES IV sebesar 6,18%, 7,87%, 7,90%, 7,49% dan 9,77% dan untuk NADES sebesar 13,11%, 15,69%, 12,86%, 15,77% dan 21,26%. Hal ini berbanding terbalik dengan % Recovery  $\gamma$ -oryzanol, dimana semakin besar rasio molar DES/NADES akan semakin menurunkan kadar  $\gamma$ -oryzanol di dalam minyak. Terlihat dari **Gambar IV.14** pada rasio molar DDRBO: DES 1:8 memberikan % Recovery  $\gamma$ -oryzanol terkecil dengan 47,119%. Shahbaz dkk. (2011) juga berpendapat bahwa persen pengurangan *residual* KOH akan semakin besar seiring dengan semakin besarnya molar rasio DES: Biodiesel. Kesimpulan yang sama juga didapatkan dari penelitian (Niawati, 2017) bahwa semakin besar molar rasio memberikan hasil FAME terbesar.

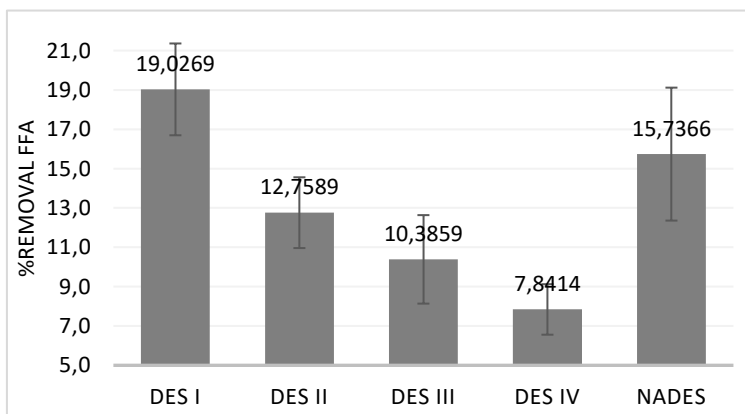
#### **IV.7 Pengaruh Macam-macam DES/NADES terhadap % *Removal* FFA dan % *Recovery* $\gamma$ -Oryzanol**

Masing-masing DES/NADES mempunyai keunikan tersendiri. Salah satu tujuan dari penelitian ini adalah membandingkan kelima jenis DES/NADES terhadap efektivitas dalam mengurangi kadar FFA dan kemampuan mempertahankan komponen bioaktif (*γ-oryzanol*) dalam DDRBO. Dari hasil yang didapat, DES I memberikan persen *removal* FFA tertinggi dengan 19,0269% dan persentase *recovery* *g-oryzanol* terkecil kedua setelah DES III dengan 18,125 %  $\pm$  0,843. Sedangkan persen *recovery* *γ-oryzanol* terbesar terdapat pada NADES dengan 64, 516 %  $\pm$  0,531 dan memiliki % *removal* FFA tertinggi kedua setelah DES I dengan 15,74%. Persentase *removal* FFA dan persen *recovery* *γ-oryzanol* untuk DES I, DES II, DES III, DES IV dan NADES secara berturut-turut adalah 19,03%, 12,76%, 10,39%, 7,84% dan 15,74% seperti pada **Gambar IV.15** dan 23.842%  $\pm$  1.11, 65.817%  $\pm$  0.81, 22.315%  $\pm$  0.41, 26.216 %  $\pm$  1.76 dan 77.646%  $\pm$  0.64 seperti **Gambar IV.16**.

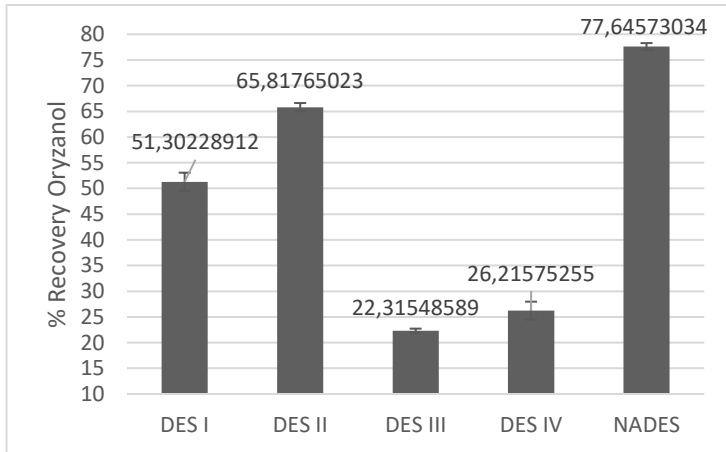
DES I memberikan hasil terbaik karena dipengaruhi oleh rendahnya densitas dan viskositas yang dimiliki. Semakin rendah densitas dan viskositas suatu DES akan meningkatkan koefisien distribusi dalam menyerap FFA (Zahrina dkk, 2018). Pendapat ini diperkuat oleh Abbot dkk, (2011) yang menyatakan bahwa densitas dan viskositas dari DES linear dengan kerapatannya. Semakin rendah densitasnya, maka kerapatan dari DES akan semakin

menurun sehingga interaksi antara molekul DES dengan molekul FFA akan semakin meningkat.

Bila ditinjau lagi berdasarkan **Gambar IV.3** dan **Gambar IV.4**, bahwa DES yang mempunyai densitas dan viskositas terkecil adalah DES IV, namun memberikan persen *removal* FFA terkecil, yaitu 7,84%. Hal ini terjadi karena banyaknya air (30 molar) yang ditambahkan pada DES IV. Cui dkk (2015) dan Peng dkk (2016) berpendapat bahwa penambahan air melebihi 30% dari DES akan berpengaruh pada berkurangnya interkoneksi antara molekul DES dengan molekul FFA sehingga akan mengurangi yield ekstraksi.



**Gambar IV.15** Grafik pengaruh macam-macam DES/NADES terhadap % Removal FFA dengan kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C



**Gambar IV.16** Grafik pengaruh DES/NADES terhadap % Recovery  $\gamma$ -oryzanol dengan kondisi operasi waktu ekstraksi 240 menit, dan suhu 50°C

## **BAB V**

### **KESIMPULAN**

#### **V.1 Kesimpulan**

Dari penelitian deasidifikasi *crude rice bran oil* (CRBO) menjadi *edible oil* menggunakan *deep eutectic solvent* (DES) yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa:

1. Semakin lama waktu ekstraksi akan semakin meningkatkan % *removal* FFA dan semakin menurunkan % recovery  $\gamma$ -oryzanol pada DDRBO. Waktu terbaik didapatkan pada 240 menit dengan % *removal* FFA sebesar 12,98% dengan % recovery  $\gamma$ -oryzanol sebesar  $43,519 \% \pm 4,139$ .
2. Semakin tinggi temperatur akan meningkatkan % *removal* FFA dan semakin menurunkan % recovery  $\gamma$ -oryzanol pada DDRBO. Namun temperatur terbaik didapat pada 50 °C karena DES berada pada solubilitas tertinggi.
3. Semakin besar rasio molar DES yang diberikan pada ekstraksi DDRBO akan semakin meningkatkan % *removal* FFA dan semakin menurunkan % recovery  $\gamma$ -oryzanol. Rasio molar terbaik pada masing-masing didapat pada rasio DES: DDRBO 1:8.
4. NADES adalah pelarut terbaik dibanding keempat DES yang lain. NADES memiliki % recovery  $\gamma$ -oryzanol terbesar

dengan  $77.646\% \pm 0.64$  walaupun memiliki % removal FFA tertinggi kedua setelah DES I dengan  $15,7366\%$ . Meskipun DES I memberikan persen removal FFA tertinggi dengan  $19,0269\%$ , namun % recovery  $\gamma$ -oryzanol terkecil kedua dengan  $23.842\% \pm 1.11$ .

## V.2 Saran

1. Pada penelitian selanjutnya perlu ditentukan kondisi operasi yang optimal sehingga dapat mengurangi jumlah variabel.
2. Perlu memesan bahan penelitian lebih awal sehingga bisa mengantisipasi indent bahan yang lama.
3. Menggunakan *Response Surface Methodology* (RSM) agar data yang diperoleh lebih baik.
4. Perlu membeli dedak padi yang baru (*fresh*) sehingga kandungan % FFA tidak terlalu tinggi yang diakibatkan oleh enzim lipase.



## DAFTAR PUSTAKA

- Abbot, A. P, Capper G, Davies DL, Rasheed RK dan Tambyrajah V, (2002), “*Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures*”, *Chem Commun (Camb)*, Vol. 1, hal. 70-71.
- Abbot, A. P, Boothby D, Capper G, Davies DL, Rasheed RK, (2004), “*Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids*”, *J Am Chem Soc*, Vol. 126, hal. 9142-9147.
- Abbot, A. P, Paul M. Cullis, Manda J. Gibson, Robert C. Harris dan Emma Raven, (2007), “*Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid*”, *Green Chemistry*, Vol. 9, hal. 868-872.
- Abbot, A. P, Robert C. Harris, Karl S. Ryder, Carmine D’Agostino, Lynn F. Gladden dan Mick D. Mantle. (2011), “*Glycerol eutectics as sustainable solvent systems*”, *Green Chemistry*, Vol. 13, hal. 82-90.
- Aini, H.Q. Heryantoro, R.P. Zullaikah, S. dan Rachimoellah, M. (2017) “*Purifikasi Biodiesel Dari Minyak Dedak Padi Menggunakan Deep Eutectic Solvent: Pengaruh Rasio Molar Kolin Klorida Dan Etilen Glikol Terhadap*



- Kemurnian Dan Yield Biodiesel*” Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, ITS, Surabaya.
- Amrullah, K. I, (2002), “Nutrisi ayam broiler”, Lembaga Satu Gunung Budi, Bogor.
- Bhattacharyya, D.K., M.M. Chakrabarty, R.S. Vaidyanathan, A.C Bhattacharyya,(1985), “A Critical Study of The Refining of Rice Bran Oil”, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. 60, hal. 467-471
- De Deckere, E.A.M dan Korver, O, (1996), “*Minor constituent of rice bran oil as functional foods*”, *Nut. Rev.*, Vol. 54, hal. S120-S126.
- Fischer Veronica dan Kunz Werner (2015). “*Properties of Sugar-Based Low-Melting Mixture*”. *Journal Molecular Physics* volume 112 Issue 9-10
- Geankoplis, C.J., 2003, *Transport Processes and Unit Operations*, 4nd ed., PrenticeHall International, Tokyo.
- Hadipernata, M. (2007). “*Mengolah Dedak Menjadi Minyak (Rice Bran Oil)*”. *Warta Penelitian dan Pengembangan* Vol. 29 Nomor 4
- Hoffman, G, (1989), “*The Chemistry and Technology of Edible Oils and Fats and their High Fat Products*”, Academic Press.
- Hou Yawei, Gu Yingying, Zhang Sumei, Yang Fan, Ding Hanming, Shan Yongkui. (2008). “*Novel Binary Eutectic*

- Mixture Based on Imidazole*". Journal of Molecular liquid Volume 143, Issues 2-3 pages 154-159.
- Hubbe, M.A. Smith, R.D. Zou, X. Katuscak, S. Potthast, A. dan Ahn, K. (2017). *"Deacidification of Acidic Books and Paper by Means of Non-aqueous Dispersions of Alkaline Particles: A Review Focusing on Completeness of the Reaction"*. Bioresources 12.2 4410-44 77.
- Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives (2006). *"Combined Compendium of Food Additive Specifications"*. Food and Agriculture Organization of the United Nations Vol. 4
- Ju Yi-Hsu dan Vali Shaik Ramjan. (2005). *"Rice Bran Oil As A Potential Resource For Biodiesel: A Review"* Journal Of Scientific & Industrial Research Vol. 64 Pp 866-882
- Kadapure, S.A. Kiran, A. Anant, J. Dayanand, N. Rahul, P. dan Poonam, K.(2017) *"Optimization of conversion of Pongamia pinnata oil with high FFA to biodiesel using novel deep eutectic solvent"* Journal of Environmental Chemical Engineering 5331-5336.
- Karimi, M. Dadfarnia, S. Shabani, A.M.H. Tamaddon, F. Azadi, D. (2015) *"Deep Eutectic liquid organic salt as new solvent for liquid phase microextraction and its application in ligand less extraction and pre-*

- concentration of lead and Cadmium in Edible Oil*"  
Talanta 648-654
- Lai, C.C., Zullaikah, S., Vali, S.R dan Ju, Y.H., (2005), "*Lipase-catalyzed production of biodiesel from rice bran oil*", *J. Chem. Technol. Biotechnol*, Vol. 80, hal. 331–337.
- Mc.Cabe, W.L., Smith, J.C., and Harriot, P., (1985) "*Unit Operations of Chemical Engineering*", 4 ed., Mc.Graw Hill Book Company, Inc., New York
- Mjalli F. S, Hashim M. A, Hayyan Maan, Al-Nashef Inas M. (2011). "*Application of Low Cost Ionic Liquids for The Separation of Glycerine From Palm Oil-Based Biodiesel.*" King Saud University, Riyadh, Saudi Arabia.
- Nasir S, Fitriyanti, Fitriyanti F, Kamila H. (2009). "*Ekstraksi Dedak Padi Menjadi Minyak Mentah Dedak Padi (Crude Rice Bran Oil) Dengan Menggunakan Pelarut N-Hexane Dan Ethanol*". *Jurnal Rekayasa Sriwijaya* 2009;18(1):37-44
- Niawanti Helda, Zullaikah Siti dan Rachimoellah M. (2017). "*Purification of Biodiesel by Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvent*". *AIP Conference Proceedings* Volume 1840, Issue 1
- Orthoefer, F.T. (2005) "*Rice bran oil*", in: F. Shahidi (Ed.), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Wiley Interscience, New Jersey, pp. 465–489.

- Rachmaniah Orchidea. (2005) “*Studi Transesterifikasi Berkatalis Asam Triglyceride Dan Fatty Acid Dari Minyak Mentah Dedak Padi Menjadi Biodiesel*” Institut Teknologi Sepuluh Nopember
- Rodrigues, C.E.C. Goncalves, C.B. Marcon, E.C. Batista, E.A.C. dan Meirelles, A.J.A. (2014)” *Deacidification of Rice Bran Oil by Liquid–Liquid Extraction Using a Renewable Solvent*”. Separation and Purification Technology. 132 84-92.
- Rukunudin I.H, White P.J, Bern C.J, Bailey T.B, (1998) “*A modified method for determining free fatty acids from small soybean oil sample sizes*”. Journal of the American Oil Chemists' Society Volume 75, Issue 5, pp 563–568
- Shahbaz, K., F.S Mjalli, M.A Hashim, dan I. M. Al Nashef. (2011). “*Using Deep Eutectic Solvents Based on Methyl Triphenyl Phosphonium Bromide for the Removal of Glycerol from Palm-Oil-Based Biodiesel.*” Separation and Purification Technology 81 (2011) 216–222.
- Shahbaz, K., Mjalli, F. S.; Hashim, M. A.; AlNashef, I. M., (2012). “*Prediction of deep eutectic solvents surface tensions*”. Thermochemica Acta, Volume 515, Issues 1-2, pages 67-72.

- Smith Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, and Karl S. Ryder (2014). *Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications: Chem. Rev.*, 2014, 114 (21), pp 11060–11082
- Stojković, Ivan J., Olivera S. Stamenković, Dragan S. Povrenović, Vlada B. Veljković (2014). “*Purification Technologies for Crude Biodiesel Obtained by Alkali-Catalyzed Transesterification.*” *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 32 238–254
- Sun, P.D.W. Armstrong. (2010) “*Ionic liquid in Analytical Chemistry*” *Anal. Chim. Acta* 66 1-16
- Tang Baokun dan Row Kyung Ho. (2013). “*Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences*” *Monatsh Chem* (2013) 144:1427–1454
- Van Hoed Vera, Verhé Roland, Verleyen Tom, Ugent And Greyt Wim De (2006). “*Influence of Refining of Vegetable Oils on Minor Components*”. *Journal of Oil Palm Research (Special Issue)* P167-179
- Wang, X. Lu, J. Jin, Q. dan Wang, X. (2016). “*Improved deacidification of high-acid rice bran oil by enzymatic esterification with phytosterol*”. *Journal of Process Biochemistry*.
- Wang, X. Wang, X. dan Wang T. (2017). “*An Effective Method for Reducing Free Fatty Acid Content of High-Acid Rice*

- Bran Oil by Enzymatic Amidation*". Journal of Industrial and Engineering Chemistry.48 119-124.
- Wagle Durgesh Vinod, Deakyne Carol A, and Baker Gary A. (2016). "*Quantum Chemical Insight into the Interactions and Thermodynamics Present in Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvents*". The Journal of Physical Chemistry
- Yadav Anita and Siddharth Pandey (2014). "*Densities and Viscosities of (Choline Chloride + Urea) Deep Eutectic Solvent and Its Aqueous Mixtures in the Temperature Range 293.15 K to 363.15 K*". Journal of Chemical and Engineering Data Vol 59, Issue 7. Pages 2221-2229.
- Zahrina, I. Nasikin, M. Krisanti, E. dan Mulia, K. (2018) "*Deacidification of Palm Oil using Betaine Monohydrate-based Natural Eutectic Solvents*. Food Chemistry Vol.240 490-495
- Zhang Heng, Baokun Tang dan Kyung Ho Row. (2014). *Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples*. Journal of Separation Science Volume 38, Issue 6, Pages 1053-1064.
- Zhang Qinghua, Karine De Oliveira Vigier, Sébastien Royer and François Jérôme. (2012). "*Deep Eutectic*

*Solvents: Syntheses, Properties and Applications*".

Chemical Society Review 012, 41, 7108-7146

Zullaikah, S. Lai, C.C. Vali, S.R dan Ju, Y.H., (2005), "*A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil*", Bioresource Technology, 96, hal.1889-1896

Zullaikah, S. Melwita, E. dan Ju, Y.H. (2009) "*Isolation of Oryzanol from Crude Rice Bran Oil*". Bioresource Technology Vol. 100 299-302

Zullaikah, S., Rahkadima.Y.T (2015), *In-situ biodiesel and sugar production from rice bran under subcritical condition*. AIP Conference Proceedings, Volume 1699, Issue 1.

## APPENDIX A

### 1 Ekstraksi Crude Rice Bran Oil (CRBO)

Massa rice bran = 50.03 gr

Massa crude rice bran oil = 6.723 gr

$$\begin{aligned} \text{Yield CRBO} &= \frac{\text{massa CRBO}}{\text{massa rice bran}} \times 100\% \\ &= \frac{6.723}{50.03} \times 100\% \\ &= 13.4379\% \end{aligned}$$

**Tabel A.1 Yield CRBO**

Run Jam	Massa rice bran (gr)		Massa CRBO (gr)		Yield CRBO (%)	
	1	2	1	2	1	2
1	50.03	50.00	6.72	7.00	13.44	14.00
2	50.00	50.06	7.81	7.34	15.61	14.66
3	50.00	50.00	7.13	7.18	14.26	14.37
4	50.01	50.00	8.09	7.74	16.17	15.47
5	50.00	50.00	7.11	7.38	14.21	14.76
6	50.00	50.05	8.04	8.07	16.09	16.13
7	50.09	50.00	8.03	8.19	16.03	16.38
8	50.00	50.00	7.95	8.07	15.90	16.14
9	50.04	50.00	8.40	8.40	16.79	16.81
10	50.00	50.00	8.07	7.87	16.13	15.73

### 2 Perhitungan Standar Deviasi

Untuk standar deviasi CRBO

$i$	$x_i$	$x_i^2$
1	15.46	239.13
2	15.45	238.56
$\Sigma$	30.91	477.69

Rata-rata yield : 15.4546 %

$$(\sum_{i=1}^n x_i) / n = 955.3794$$

Menghitung menggunakan rumus varian:

$$\begin{aligned} s^2 &= \frac{n \times 481,5750 - 963,1275}{n \times (n-1)} \\ &= 0.000172 \end{aligned}$$

Menghitung nilai standar deviasi:

$$s = 0.0131$$



**Tabel A.2 Standar Deviasi Ekstraksi CRBO**

Waktu Ekstraksi	% Yield Run 1	% Yield Run 2	Rata-rata % Yield	Standard Deviasi	RSDV
1 jam	13.44	14.00	13.72	0.40	2.92
2 jam	15.61	14.66	15.14	0.67	4.42
3 jam	14.26	14.37	14.31	0.08	0.53
4 jam	16.17	15.47	15.82	0.50	3.15
5 jam	14.21	14.76	14.49	0.39	2.68
6 jam	16.09	16.13	16.11	0.03	0.20
7 jam	16.03	16.38	16.20	0.25	1.55
8 jam	15.90	16.14	16.02	0.16	1.02
9 jam	16.79	16.81	16.80	0.01	0.06
10 jam	16.13	15.73	15.93	0.28	1.78

Jadi, yield CRBO =  $(15.455 \pm 0.0131)\%$

### 3 Menghitung kandungan wax/gum dalam Crude Rice Bran Oil (CRBO)

$$\begin{aligned}
 \text{Massa CRBO} &= 50.008 \text{ gr} \\
 \text{Massa D/D RBO} &= 46.7836 \text{ gr} \\
 \text{Massa Wax/Gum} &= 3.2244 \\
 \% \text{ Wax/Gum} &= \frac{\text{massa Wax/Gum}}{\text{massa CRBO}} \times 100\% \\
 &= \frac{3.2244}{50.008} \times 100\% \\
 &= 6.4478\%
 \end{aligned}$$

**Tabel A.3 Kandungan Wax/Gum**

Run	Massa CRBO (gr)	Massa wax/gum (gr)	Kandungan Wax/Gum (%)
1	50.008	3.2244	6.4478
2	50.0529	3.0367	6.0670
3	50.1528	3.2846	6.5492
4	50.0683	3.4982	6.9869
5	50.0375	2.9626	5.9208
6	50.006	3.1195	6.2383
7	50.0827	3.5003	6.9890
8	50.002	3.2261	6.4519
9	50.042	3.0045	6.0040

### 4 Menghitung kandungan FFA

Menghitung kandungan FFA dalam sampel

Analisa Asam lemak bebas / FFA dengan metode titrasi yang ditentukan berdasarkan jurnal I.H Rukunudin

JAOCS, vol 75, no 5 (1998) "A Modified Method for Determining Free Fatty Acids from Small Soybean Oil Sample Size" ditentukan berdasarkan Dalam analisa, berat sampel dan konsentrasi reagent  
Tabel A.4

**Tabel A.4 Berat sampel dan konsentrasi reagen untuk**

menghitung % FFA			
FFA Range (%)	Berat Minyak (gr)	Volume etanol (mL)	Normalitas NaOH (N)
0.01 - 0.2	5.64	5	0.013
0.2 - 1.0	2.82	5	0.013
1.0 - 30	0.7	7.5	0.031
30 - 50	0.7	10	0.13
50 - 100	0.35	10	0.125

Diperkirakan kandungan asam lemak bebas / FFA yang terdapat pada sampel sebesar 30 - 50 %, sehingga berat sampel yang digunakan adalah 0.7 gr, volume etanol 10 ml dan konsentrasi NaOH adalah 0.13 N

$$\% \text{ FFA} = \frac{\text{V.NaOH (mL)} \times \text{N.NaOH (N)} \times 28.2}{\text{berat sampel (gr)}}$$

**Tabel A.5 Data Kandungan FFA dalam CRBO**

berat minyak (gr)	Indikator PP (tetes)	N NaOH	V. NaOH (mL)	FFA (%)
0.7105	2	0.13	14.0661	72.5777
0.7008	2	0.13	13.7234	71.7891
Rata-rata				72.1834

Jadi, % FFA dalam CRBO sebesar 72.7891 ± 0.1191

### 5 Perhitungan Saponivication Value

Perhitungan ini berdasarkan metode AOCS TI- dan Cd 3-25

a. Titrasi larutan Blanko

Volume titran 1 = 48.1 ml

Volume titran 2 = 47.3 ml

$$\text{Volume titran rata-rata} = \frac{48.1 \text{ ml} + 47.3 \text{ ml}}{2} = 47.7 \text{ ml}$$

b. Titrasi D/D RBO

Titration 1

Volume titran = 15.6 ml

$$\begin{aligned} \text{Massa D/D RBO} &= 4.5020 \text{ gram} \\ \text{SV 1} &= \frac{56.1 (47.7 - 15.6) \times 0.5}{4.502} = 200 \text{ mg KOH/g} \end{aligned}$$

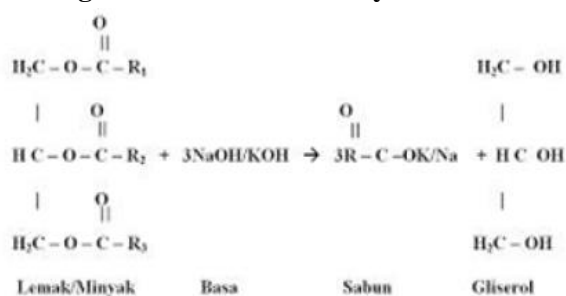
Titration 2

Volume titran = 14.9 ml

$$\begin{aligned} \text{Massa D/D RBO} &= 4.5022 \text{ gram} \\ \text{SV 2} &= \frac{56.1 (47.7 - 14.9) \times 0.5}{4.5022} = 204.35 \text{ mg KOH/g} \end{aligned}$$

$$\text{SV rata-rata} = \frac{200 + 204.35}{2} = 202.18 \text{ mg KOH/g}$$

## 6 Perhitungan Berat Molekul Minyak



$$\begin{aligned} \text{SV} &= 202.18 \text{ mg KOH/g} \\ \text{Massa KOH} &= 202.18 \text{ gram} = 0.20218 \text{ mg} \\ \text{BM KOH} &= 56.1 \text{ g/mol} \\ \text{mol KOH} &= 0.0036 \text{ mol} \\ \text{mol minyak} &= \frac{0.0036 \text{ mol}}{3} = 0.0012 \text{ mol} \\ \text{BM Minyak} &= \frac{1}{0.0036 \text{ mol}} = 832.43 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

## 7 Pembuatan Deep Eutectic Solvent (DES)

$$\begin{aligned} \text{BM ChCl} &= 139.62 \text{ g/mol} \\ \text{BM EG} &= 62.07 \text{ g/mol} \\ \text{BM Gliserol} &= 92.094 \text{ g/mol} \\ \text{BM Urea} &= 60.06 \text{ g/mol} \\ \text{BM Asam Oksalat} &= 90.03 \text{ g/mol} \\ \text{BM Betaine monohydrates} &= 135.16 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

a. DES 1 (ChCl/ EG) dengan molar ratio 1 : 2

$$\begin{aligned} \text{Massa ChCl} &= 21.224 \text{ gram} \\ \text{Mol ChCl} &= \frac{21.224 \text{ g}}{139.62 \text{ g/mol}} = 0.15201 \text{ mol} \\ \text{Mol EG} &= 0.15201 \times 2 = 0.30401 \text{ mol} \\ \text{Massa EG} &= 0.30401 \text{ mol} \times 62.07 \text{ g/mol} = 18.870 \text{ gram} \\ \text{Perhitungan yang sama dilakukan untuk empat DES} \end{aligned}$$

lainnya.

**Tabel A.6 Macam-macam *Deep Eutectic Solvent* (DES)**

DES	Bahan	Rasio	Massa	Mol	Volume
1	ChCl	1	21.224	0.15201	-
	Etilen glikol	2	18.87	0.30401	-
2	ChCl	1	19.1028	0.13682	-
	Gliserol	1	12.6	0.13682	10
3	ChCl	1	10.7509	0.077	-
	Urea	2	9.24914	0.154	-
4	ChCl	1	13.1025	0.09384	-
	Asam Oksalat	2	16.8975	0.18769	-
5	Betaine monohydrates	1	4.368	0.032	-
	Gliserol	8	23.81	0.259	30

## 8 Perhitungan Densitas DES

Menghitung densitas DES ChCl/EG dengan molar rasio 1 :2.

dimana :

Massa piknometer kosong = 12.1694 gram

Massa piknometer + DES = 23.247 gram

Volume piknometer = 10 ml

$$\begin{aligned}
 \text{Densitas} &= \frac{\text{Massa DES (gram)}}{\text{Volume (ml)}} \\
 &= \frac{(\text{Massa pikno+DES})-(\text{Massa pikno kosong})}{\text{Volume (ml)}} \\
 &= \frac{23.247 \text{ g} - 12.1694 \text{ g}}{10 \text{ ml}} \\
 &= 1.10776 \text{ g/ml}
 \end{aligned}$$

**Tabel A. 7 Densitas DES**

DES	Massa Pikno	Massa Pikno + DES	Massa DES	Volume Pikno (ml)	Densitas (g/ml)
I	12.17	23.247	11.0776	10	1.1078
II	12.17	23.7555	11.5857	10	1.1586
III	12.17	23.5344	11.3643	10	1.1364
IV	20.02	47.2846	27.2677	25.479	1.0702
NA DES	12.17	24.5742	12.4048	10	1.2405

## 9 Perhitungan Berat Molekul DES

BM ChCl = 139.62

BM Etilen glikol = 62.07 g/mol

BM Campuran= (mol ChClxBM ChCl)+(mol EGxBM EG)  
 = (1/3 x 139.62) + (2/3 x 62.07)

$$= 87.921 \text{ g/mol}$$

**Tabel A.8 Berat Molekul DES**

DES	Bahan	Rasio	BM (g/mol)
1	ChCl	1	87.921
	Etilen Glikol	2	
2	ChCl	1	115.858
	Gliserol	1	
3	ChCl	1	86.581
	Urea	2	
4	ChCl	1	46.54
	Asam Oksalat	2	
5	Betaine monohydrates	1	96.879
	Gliserol	8	

#### 10 Perhitungan Kebutuhan DES

Perhitungan kebutuhan DES variabel 1 (molar rasio 1: 1)

Massa D/D RBO = 4.734 gram

$$\begin{aligned} \text{Mol D/D RBO} &= \frac{\text{Massa D/D RBO}}{\text{BM D/D RBO}} \\ &= \frac{4.734 \text{ g}}{832.43 \text{ g/mol}} \\ &= 0.00569 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa DES} &= \text{mol DES} \times \text{BM DES} \\ &= (0.00569 \text{ mol} \times 1) \times 87.921 \text{ g/mol} \\ &= 0.5 \text{ gram} \end{aligned}$$

**Tabel A.9 Kebutuhan DES Masing-masing Variabel**

Run	DES	BM DES	Rasio Molar	Mol DES	Mol Minyak	Massa Minyak	Massa DES
1	1	87.9	1:1	0.00569	0.00569	4.734	0.5
2			1:1	0.00569	0.00569	4.734	0.5
3			1:1	0.00569	0.00569	4.734	0.5
4			1:1	0.00569	0.00569	4.734	0.5
5			1:1	0.00569	0.00569	4.734	0.5
6			1:1	0.00569	0.00569	4.734	0.5
7			1:1	0.00569	0.00569	4.734	0.5
8			1:1	0.00569	0.00569	4.734	0.5
9			1:1	0.00569	0.00569	4.734	0.5
10			1:2	0.00569	0.00284	2.367	0.5
11			1:3	0.01137	0.00379	3.156	1
12			1:4	0.01706	0.00427	3.5505	1.5
13			1:5	0.02275	0.00284	2.367	2
14	2	116	1:1	0.00432	0.00432	3.5924	0.5
15			1:2	0.00863	0.00432	3.5924	1
16			1:3	0.01295	0.00432	3.5924	1.5

17			1:4	0.01726	0.00432	3.5924	2
18			1:5	0.01726	0.00216	1.7962	2
19	3	86.6	1:1	0.00577	0.00577	4.8072	0.5
20			1:2	0.01155	0.00577	4.8072	1
21			1:3	0.01732	0.00577	4.8072	1.5
22			1:4	0.0231	0.00577	4.8072	2
23			1:5	0.0231	0.00289	2.4036	2
24	4	46.5	1:1	0.01074	0.01074	8.9432	0.5
25			1:2	0.02149	0.01074	8.9432	1
26			1:3	0.03223	0.01074	8.9432	1.5
27			1:4	0.04297	0.01074	8.9432	2
28			1:5	0.04297	0.00537	4.4716	2
29	5	96.9	1:1	0.00516	0.00516	4.2962	0.5
30			1:2	0.01032	0.00516	4.2962	1
31			1:3	0.01548	0.00516	4.2962	1.5
32			1:4	0.02064	0.00516	4.2962	2
33			1:5	0.02064	0.00258	2.1481	2

#### 11 Removal Efficiency FFA

Dimana :

% FFA D/D RBO = 72.1879 %

% Removal efficiency = 
$$\frac{\text{FFA Awal} - \text{FFA Akhir}}{\text{FFA Awal}}$$

% Removal efficiency = 
$$\frac{72.1879 - 62.4112}{72.1879}$$

% Removal efficiency = 13.54%

**Tabel A.10 Removal FFA Efficiency**

Sampel	%FFA Run 1	%FFA Run 1	Rata-rata %FFA	Removal Eff. (%)
1	61.1353	63.6870	62.4112	13.5435
2	61.0751	63.6770	62.3761	13.5921
3	61.0506	63.2045	62.1276	13.9363
4	61.0313	62.9867	62.0090	14.1006
5	60.7543	62.4563	61.6053	14.6598
6	57.9332	58.5135	58.2234	19.3447
7	56.8627	57.5407	57.2017	20.7600
8	58.1182	61.7450	59.9316	16.9783
9	60.3016	62.1765	61.2390	15.1672
10	57.0891	58.6105	57.8498	19.8622
11	55.1918	59.0058	57.0988	20.9026
12	54.5023	58.3137	56.4080	21.8595
13	52.3737	54.7690	53.5714	25.7890
14	60.2079	56.8627	58.5353	18.9126
15	61.3661	63.0690	62.2175	13.8117
16	62.8399	61.1478	61.9939	14.1215

17	62.1774	63.1654	62.6714	13.1830
18	61.9290	59.9626	60.9458	15.5733
19	62.2399	64.6022	63.4211	12.1444
20	61.7229	65.3225	63.5227	12.0037
21	62.7114	62.5813	62.6464	13.2176
22	62.2285	61.1310	61.6798	14.5567
23	60.3383	59.1464	59.7423	17.2405
24	63.7300	66.5776	65.1538	9.7442
25	64.0085	66.1907	65.0996	9.8193
26	64.0920	66.5682	65.3301	9.4999
27	64.1634	67.8760	66.0197	8.5447
28	65.4473	62.9874	64.2174	11.0414
29	61.2050	59.4207	60.3128	16.4502
30	58.2695	58.7656	58.5175	18.9372
31	62.3310	58.6427	60.4869	16.2091
32	58.9000	60.3564	59.6282	17.3986
33	54.2206	57.2978	55.7592	22.7582

12 %Recovery  $\gamma$ -Oryanol

Massa DDRBO : 417 mg

Waktu detik	Absorbansi	
	RUN 1	RUN 2
0	1.366	1.367
10	1.374	1.366
20	1.368	1.365
30	1.365	1.366
40	1.366	1.368
50	1.366	1.364
60	1.367	1.366
Rata-rata	1.36743	1.366
C (mg/ml)	8.1882	8.1796
Oryanol (mg)	0.01964	0.01962
Oryanol (%)	1.9636	1.96154
Rata-rata	1.963	

DES/NADES : DES I  
Molar rasio DDRBO/DES : 1:8  
Suhu : 50 °C  
Waktu : 240 menit  
Massa RBO : 300 mg

Waktu detik	Absorbansi	
	RUN 1	RUN 2

0	0.224	0.241
10	0.225	0.241
20	0.225	0.24
30	0.226	0.246
40	0.228	0.246
50	0.229	0.241
60	0.23	0.24
Rata-rata	0.22671	0.24214
C (mg/ml)	1.35757	1.4500
Oryzanol	0.00453	0.00483
% Oryzanol	0.45252	0.48332
%Recovery	23.0577	24.6268
Rata-rata	23.8423	
SDV	1.10955	

Jadi, %Recovery oryanol oleh DES I adalah 23.842 %

DES/NADES : DES II  
Molar rasio DDRBO/DES : 1:8  
Suhu : 50 °C  
Waktu : 240 menit  
Massa RBO : 559 mg

Waktu detik	Absorbansi	
	RUN 1	RUN 2
0	1.304	1.212
10	1.291	1.212
20	1.293	1.22
30	1.288	1.215
40	1.296	1.221
50	1.296	1.214
60	1.29	1.22
Rata-rata	1.294	1.21629
C (mg/ml)	7.7485	7.28315
Oryzanol	0.01386	0.01303
% Oryzanol	1.38614	1.30289
%Recovery	70.6286	66.3869
Rata-rata	68.5077	
SDV	2.99939	

Jadi, %Recovery oryanol oleh DES II adalah 68.508 %

DES/NADES : DES III  
Molar rasio DDRBO/DES : 1:8  
Suhu : 50 °C  
Waktu : 240 menit



Massa RBO : 355.0 mg

Waktu detik	Absorbansi	
	RUN 1	RUN 2
0	0.255	0.262
10	0.255	0.262
20	0.255	0.263
30	0.256	0.263
40	0.257	0.263
50	0.258	0.264
60	0.258	0.264
Rata-rata	0.25629	0.263
C (mg/ml)	1.53464	1.5749
Oryzanol	0.00432	0.00444
% Oryzanol	0.43229	0.44362
%Recovery	22.027	22.604
Rata-rata	22.3155	
SDV	0.40805	

Jadi, %Recovery oryzanol oleh DES III adalah 22.315 %

DES/NADES : DES IV  
Molar rasio DDRBO/DES : 1:8  
Suhu : 50 °C  
Waktu : 240 menit  
Massa RBO : 344.0 mg

Waktu detik	Absorbansi	
	RUN 1	RUN 2
0	0.281	0.309
10	0.282	0.309
20	0.281	0.309
30	0.281	0.31
40	0.282	0.31
50	0.282	0.31
60	0.282	0.31
Rata-rata	0.28157	0.30957
C (mg/ml)	1.68606	1.8537
Oryzanol	0.0049	0.00539
% Oryzanol	0.49013	0.53887
%Recovery	24.974	27.4575
Rata-rata	26.2158	
SDV	1.75607	

Jadi, %Recovery oryzanol oleh DES IV adalah 26.216 %

DES/NADES : NADES  
Molar rasio DDRBO/DES : 1:8  
Suhu : 50 °C  
Waktu : 240 menit  
Massa RBO : 376.0 mg

Waktu detik	Absorbansi	
	RUN 1	RUN 2
0	0.953	0.959
10	0.955	0.964
20	0.953	0.963
30	0.95	0.964
40	0.951	0.961
50	0.947	0.965
60	0.95	0.961
Rata-rata	0.95129	0.96243
C (mg/ml)	5.69632	5.7630
Oryzanol	0.01515	0.01533
% Oryzanol	1.51498	1.53272
%Recovery	77.1936	78.0978
Rata-rata	77.6457	
SDV	0.63937	

Jadi, %Recovery oryanol oleh NADES adalah 77.646 %

## BIOGRAFI PENULIS I



Penulis bernama lengkap Nizar Dwi Wibowo, biasa dipanggil Nizar dilahirkan di Kediri, Jawa Timur 19 Januari 1996 merupakan anak kedua dari 2 bersaudara.. Penulis menempuh pendidikan formal dimulai dari TK Perwanida, SD Negeri Kalirong 1, SMP Negeri 1 Grogol, SMA Negeri 10 (Sampoerna Academy), kemudian melanjutkan jenjang Strata I di departemen Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya tahun 2014-2018. Penulis melakukan

penelitian di Laboratorium Biomassa dan Konversi Energi bersama rekannya I Made Gede Eris Dwi Wahyudi, yang dibimbing oleh Prof. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST dan Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D, dengan judul **"Deasidifikasi Crude Rice Bran Oil (CRBO) Menjadi Edible Oil Menggunakan Deep Eutetic Solvent (DES)"**. Penulis menyelesaikan tugas Pra-Design **"Pabrik Gelatin dari Tulang Ikan Tuna"**. Penulis juga melakukan kerja praktik di PT. Pupuk Sriwijaya pada Juli-Agustus 2017. Apabila ada kritik dan saran yang membangun tentang penelitian ini, maka pembaca dapat menghubungi penulis via email: [nizardwiwibowo.asaku@gmail.com](mailto:nizardwiwibowo.asaku@gmail.com).

## BIOGRAFI PENULIS II



Penulis bernama lengkap I Made Gede Eris Dwi Wahyudi, biasa dipanggil Kadek dilahirkan di Dukuh, Karangasem, Bali 10 Oktober 1995 merupakan anak pertama dari 3 bersaudara.. Penulis menempuh pendidikan formal dimulai dari TK Sutha Prayoga, SD Negeri 1 Dukuh, SMP Negeri 1 Kubu, SMA Negeri Bali Mandara (Sampoerna Academy), kemudian melanjutkan jenjang Strata I di departemen Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Surabaya tahun 2014-2018. Penulis melakukan penelitian di Laboratorium Biomassa dan Konversi Energi bersama rekannya Nizar Dwi Wibowo, yang dibimbing oleh Prof. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST dan Siti Zullaikah, S.T., M.T., Ph.D, dengan judul **"Deasidifikasi Crude Rice Bran Oil (CRBO) Menjadi Edible Oil Menggunakan Deep Eutetic Solvent (DES)"**. Penulis menyelesaikan tugas Pra-Design **"Pabrik Gelatin dari Tulang Ikan Tuna"**. Penulis juga melakukan kerja praktik di PT. Semen Tonasa pada Juli 2017. Apabila ada kritik dan saran yang membangun tentang penelitian ini, maka pembaca dapat menghubungi penulis via email: [erisdwi.wahyudi@gmail.com](mailto:erisdwi.wahyudi@gmail.com).